

Quantitative bildgebende Oberflächenanalyse mittels Multiparameter-Fluorometrie

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTORINGENIEUR

(Dr.-Ing.)

vorgelegt an der

Fakultät für Maschinenbau der
Technischen Universität Ilmenau

von

Dipl.-Ing.
Philipp Holz

1. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Gunther Notni,
Technische Universität Ilmenau
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Eduard Reithmeier,
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
3. Gutachter: PD Dr.-Ing. Albrecht Brandenburg,
Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM

Tag der Einreichung:

28.02.2020

Tag der wissenschaftlichen Aussprache:

04.11.2020

KURZFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war die Erforschung sowie Entwicklung einer neuen Sensortechnologie zur quantitativen bildgebenden Analyse dünner Schmierstoffschichten auf Metallbauteilen.

Der erste Teil der Arbeit beschreibt die Entwicklung eines Messsystems zur quantitativen bildgebenden Fluoreszenzanalyse. Es wurde sowohl ein 2D Laserscanner zur Anwendung als Laborsystem als auch ein 1D Inline-System entwickelt. Für das Laborsystem konnte eine Nachweisgrenze besser $0,05 \text{ g/m}^2$ für ein in Automobilpresswerken übliches Umformöl nachgewiesen werden. Der Inline-Laserscanner erlaubt die Analyse der Ölverteilung auf 2,2 m breiten Blechbahnen bei einem Bauraum von lediglich 1,52 m oberhalb des Blechs mit einer Zeilenrate von 400 Linien pro Sekunde.

Das zweite Themengebiet umfasst die Entwicklung, Anwendung und Bewertung neuer Methoden zur Charakterisierung sowie zur Kalibrierung von Fluoreszenzsensoren. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich besonders die Analyse des Oberflächenkohlenstoffs sowie das Aufdrucken dünner Schmierstoffschichten zur Untersuchung der Nachweisgrenze in Laborumgebungen eignen. Des Weiteren wurden zwei neuartige Methoden zur Kalibrierung außerhalb sauberer Laborumgebungen vorgestellt. Als erste Möglichkeit konnte die Nutzung eines zuvor kalibrierten Infrarot-Absorptionssensors zur automatischen Kalibrierung von Fluoreszenzsensoren gezeigt werden. Als zweite Möglichkeit wurde erstmalig der Transfer von Kalibrierdaten zwischen verschiedenen optischen Aufbauten mittels eines Feststoff-Fluoreszenzstandards gezeigt.

Das dritte Themengebiet beschreibt die theoretische sowie experimentelle Analyse von Einflussfaktoren auf die Fluoreszenzemission dünner Schichten. Untersucht wurden unter anderem der Einfluss der Eigenschaften des Substratmaterials unterhalb der Schicht, der Neigung der Probe sowie des Kontaktwinkels, also der Form der Öltropfen. Die Analyse von mit Öltropfen beschichteten Aluminiumproben zeigt beispielsweise einen Anstieg des detektierten Fluoreszenzsignals um über Faktor vier bei einer Neigung der Probe um 45° . Erst die so gewonnenen Erkenntnisse erlauben die korrekte Interpretation von Fluoreszenzbildern dünner Schichten auf dreidimensionalen industriellen Bauteilen.

Die erreichten Ergebnisse stellen einen signifikanten Beitrag zur Weiterentwicklung der verfügbaren Sensorik zur Qualitätssicherung im Bereich der Metallverarbeitung dar.

ABSTRACT

This work presents the research on the development of a new sensor technology for quantitative imaging analysis of thin lubricant layers on metal components.

The first part of the thesis describes the development of a measurement system for quantitative imaging fluorescence analysis. The developed systems are a 2D laser scanner used as laboratory system and a 1D laser scanner for inline applications. The limit of detection of the laboratory system is better than 0.05 g/m^2 for a lubricant oil typically used in automotive press plants. The inline system can analyze the lubricant distribution on sheet metal coils up to 2.2 m in width, with only requiring an installation space of 1.52 m above the sample. The sampling rate of the 1D system is 400 lines per second.

The second topic covers the development, application and evaluation of new methods for the characterization and calibration of fluorescence sensors. The results show that the best ways to determine the limit of detection in lab environments are to use a multiphase carbon analyzer as well as to print thin lubricant layers. In addition, the work presents two new methods for the calibration of fluorescence sensors outside of lab environments. In the first method, a calibrated infrared absorption sensor is used for the auto-calibration of the fluorescence sensor. The second method is the transfer of calibration-data between different optical setups by using a solid material fluorescence standard.

The third topic covers the theoretical as well as the experimental study of parameters that influence the fluorescence emission of thin layers. Amongst other results, this work analyzes the influence of the properties of the substrate material, the contact angle that describes the shape of lubricant droplets and the tilt of the sample. For example, the results show a quadruple increase of the detected fluorescence signal, when aluminum samples coated with lubricant droplets are tilted by 45° . These findings are essential prerequisites for the quantitative interpretation of fluorescence images of thin layers on three-dimensional industrial components.

The presented results make a significant contribution towards the improvement of sensors for quality assurance in the metal processing industries.

INHALTSVERZEICHNIS

Verzeichnis verwendeter Formelzeichen	1
1 Hintergrund und Ziele	3
2 Grundlagen	7
2.1 Grundlagen der Fluoreszenz	7
2.2 Fluoreszenz dünner Schichten	10
2.2.1 Reflexion und Transmission.	11
2.2.2 Absorption von Anregungslicht	13
2.2.3 Emission von Fluoreszenzlicht.	15
2.2.4 Einfluss des Substratmaterials.	15
2.2.5 Detektion der Fluoreszenzemission.	17
2.2.6 Kalibrierung von Fluoreszenzmesssystemen	19
2.3 Innere Filtereffekte	19
2.4 Laserscanner.	20
2.4.1 Galvanometerscanner	21
2.4.2 Polygonscanner	21
2.5 Charakterisierung von Messsystemen	23
2.5.1 Nachweis der Prüfmittelfähigkeit.	24
2.5.2 Präzision.	24
2.5.3 Qualitätsfähigkeitskenngrößen	25
2.5.4 Kalibrierung	26
3 Stand der Technik	27
3.1 Messsysteme zur industriellen Fluoreszenzanalyse	27
3.1.1 Kommerziell verfügbare Messsysteme.	27
3.1.2 Messsysteme zur Durchführung wissenschaftlicher Arbeiten	30
3.2 Quantitative Schichtdickenmessung mittels Fluoreszenz	31
3.2.1 Kalibrierverfahren	31
3.2.2 Einfluss von Substratmaterial sowie Tropfengeometrie	33
3.2.3 Quantifizierung durch Auswertung der Reabsorption von Fluoreszenzlicht.	34

4	Entwicklung eines bildgebenden Fluoreszenzmesssystems	37
4.1	2D Laserscanner zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse	37
4.1.1	Optikeinheit	40
4.1.2	Systemtechnik	42
4.1.3	Anwendung	44
4.2	1D Laserscanner zur Inline-Fluoreszenzanalyse	46
4.2.1	Optikeinheit	47
4.2.2	Systemtechnik	49
4.2.3	Integration & Anwendung.	50
5	Charakterisierung bildgebender Fluoreszenzmesssysteme	53
5.1	Wiederholpräzision	53
5.1.1	Methode	53
5.1.2	Ergebnisse	54
5.2	Linearität	54
5.2.1	Methode	55
5.2.2	Ergebnisse	55
5.3	Bezug auf lichttechnische SI-Einheiten	56
5.3.1	Methode	56
5.3.2	Ergebnisse	58
5.4	Laterale Auflösung	59
5.4.1	Methode	59
5.4.2	Ergebnisse	61
5.5	Positionsabhängigkeit des detektierten Signals	63
5.5.1	Methode	64
5.5.2	Ergebnisse	65
5.6	Diskussion der Charakterisierung der Fluoreszenzmesssysteme	68
6	Kalibrierung von Fluoreszenzmesssystemen	73
6.1	Gravimetrische Kalibrierung	73
6.1.1	Methode	73
6.1.2	Ergebnisse	74
6.2	Kalibrierung mittels Infrarot-Absorption.	76
6.2.1	Methode	76
6.2.2	Ergebnisse	77

6.3	Kalibrierung mittels Messung des Oberflächenkohlenstoffs	79
6.3.1	Methode	79
6.3.2	Ergebnisse	80
6.4	Kalibrierung mit gedruckten Schichten	81
6.4.1	Methode	81
6.4.2	Ergebnisse	82
6.5	Kalibrierung mit rotationsbeschichteten Proben	82
6.5.1	Methode	82
6.5.2	Ergebnisse	84
6.6	Transfer von Kalibrierdaten	86
6.6.1	Methode	86
6.6.2	Ergebnisse	91
6.7	Diskussion der Ergebnisse zur Kalibrierung bildgebender Fluoreszenzmesssysteme	95
7	Fluoreszenz dünner Schichten	97
7.1	Modellierung der Fluoreszenz dünner Schichten	97
7.1.1	Simulationsmodelle.	97
7.1.2	Bestimmung benötigter Kenngrößen	99
7.2	Einfluss der Reflektivität des Substratmaterials auf das Fluoreszenzsignal.	101
7.2.1	Methode	101
7.2.2	Ergebnisse	101
7.3	Einfluss der Streueigenschaften des Substratmaterials auf das Fluoreszenzsignal	103
7.3.1	Methode	103
7.3.2	Ergebnisse	104
7.4	Einfluss der Probengeometrie auf das Fluoreszenzsignal	107
7.4.1	Methode	107
7.4.2	Ergebnisse	108
7.5	Einfluss der Anregungswellenlänge auf das Fluoreszenzsignal	116
7.5.1	Methode	116
7.5.2	Ergebnisse	119
7.6	Diskussion der Ergebnisse zu den Einflussfaktoren auf das Fluoreszenzsignal	122

7.7 Einfluss innerer Filtereffekte auf das Fluoreszenzspektrum.	123
7.7.1 Methode	124
7.7.2 Ergebnisse	124
7.7.3 Diskussion der Anwendung zur Schichtdickenmessung.	127
7.7.4 Diskussion der Anwendung zur Spektrenkorrektur	130
8 Ausblick	133
9 Zusammenfassung	137
Eigene Veröffentlichungen	141
Wissenschaftliche Veröffentlichungen	141
Sonstige Veröffentlichungen	142
Betreute Bachelor- und Masterarbeiten	145
Literaturverzeichnis	147
Abbildungsverzeichnis	153

VERZEICHNIS VERWENDETER FORMELZEICHEN

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
α_λ	cm ⁻¹	Absorptionskoeffizient
c	m/s	Lichtgeschwindigkeit
d	µm	Schichtdicke
E	J	Energie
F_λ	-	Fluoreszenzspektrum
F_n	% USFS 461	normiertes Fluoreszenzsignal, gegeben durch das Verhältnis zwischen dem Detektorsignal bei Analyse einer Probe und dem Detektorsignal bei Analyse des Standards Typ USFS 461
G_{In}	-	Geometriefaktor zur Beschreibung der Apertur des Messsystems
G_{Pr}	-	Geometriefaktor zur Beschreibung der Abstrahlcharakteristik der Fluoreszenzemission
h	m	Abstand zwischen Scannerspiegel und Probenoberfläche
l	µm	optische Weglänge
λ_{ex}	nm	Wellenlänge der Beleuchtung
λ_{em}	nm	Wellenlänge der Fluoreszenzemission
n	-	Brechungsindex
P_0	mW	Lichtleistung der Beleuchtung unter Berücksichtigung von Verlusten an der Grenzfläche zwischen Luft und Schicht
P_{abs}	mW	absorbierte Lichtleistung
P_{Be}	mW	Lichtleistung der Beleuchtung
P_{em}	mW	Lichtleistung der Fluoreszenzemission innerhalb einer Schicht
$P_{em, k}$	mW	Leistung, emittiert in einem Winkel größer θ_k
$P_{em, SL}$	mW	Leistung, emittiert in Richtung der Grenzfläche zwischen Schicht und Luft
$P_{em, SU}$	mW	Leistung, emittiert in Richtung des Substratmaterials unterhalb einer Schicht
P_{Fl}	mW	Lichtleistung des von einer Schicht emittierten Fluoreszenzlichts unter Berücksichtigung von Verlusten an der Grenzfläche zwischen Schicht und Luft
$P_{\lambda em}$	-	spektrale Verteilung des emittierten Fluoreszenzlichts bei Einfluss innerer Filtereffekte

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
$P_{\lambda_{em}, I}$	-	berechnete spektrale Verteilung des emittierten Fluoreszenzlichts unter Berücksichtigung des primären inneren Filtereffekts
$P_{\lambda_{em}, II}$	-	berechnete spektrale Verteilung des emittierten Fluoreszenzlichts unter Berücksichtigung des primären und sekundären inneren Filtereffekts
P_{st}	mW	Lichtleistung, gestreut in einen Raumwinkel Ω
R_{SL}	-	Reflexionsgrad an der Grenzfläche zwischen Schicht und Luft
R_{SU}	-	Reflexionsgrad des Substratmaterials
Q	-	Quanteneffizienz
T_{LS}	-	Transmission am Übergang von Luft zu Schicht
T_{SL}	-	Transmission am Übergang von Schicht zu Luft
θ_i	°	Beleuchtungswinkel
θ_k	°	kritischer Winkel zur Totalreflexion
θ_{max}	°	Sichtfeld eines Laserscanners
θ_{st}	°	Winkel in den das Licht gestreut wird
S_{In}	-	spektrales Ansprechverhalten des Detektors sowie der Detektionsoptik
U_d	V	Detektorsignal eines Messsystems
$U_{\Delta\lambda}$	V	Detektorsignal, aufgezeichnet durch ein Messsystem mit begrenzter spektraler Bandbreite $\Delta\lambda_{em}$

1 Hintergrund und Ziele

Viele Prozessschritte in der metallverarbeitenden Produktion erfordern eine definierte Oberflächenqualität. Ein wesentlicher Einflussfaktor auf die Oberflächenqualität ist die Schichtdicke von Schmierstoffen während der Produktion.

Bei den laut DIN 8580 in den Gruppen „Umformen“, „Trennen“ und „Stoffeigenschaften ändern“ zusammengefassten Bearbeitungsverfahren haben Kühlschmierflüssigkeiten einen entscheidenden Einfluss auf die Fertigungsqualität. Besonders bei den Verfahren zur Umformung von Metallen, wie beispielsweise dem Walzen oder Tiefziehen, sind Kühlschmiermittel von ausschlaggebender Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit [1]. Neben ihrer Funktion als Schmierstoff, dienen Kühlschmiermittel unter anderem auch als Korrosionsschutz oder zur Wärmeabfuhr, z. B. bei spanender Metallbearbeitung. Für Westeuropa wurde der Bedarf an Kühlschmierstoffen im Jahr 1990 auf rund 350 000 Tonnen geschätzt [2].

Gerade bei komplexen Umformprozessen in der Automobilindustrie stellen die Anforderungen an die tribologischen Bedingungen eine verfahrensbegrenzende Größe dar [3]. Das tribologische System eines Blechs beim Tiefziehen ergibt sich hierbei unter anderem aus der Oberflächenstruktur des Blechs sowie der verwendeten Schmierstoffart und -menge [4]. Hierbei ist zu beachten, dass die tribologischen Anforderungen lokal variieren. Beim Tiefziehen wird beispielsweise im Bereich des Niederhalters, der das Blech am Rand des Umformwerkzeugs fixiert, eine niedrige Reibung angestrebt. Im Bereich des Tiefziehstempels ist hingegen zur Kraftübertragung eine hohe Reibung notwendig [3].

Aktuelle Publikationen zeigen die Möglichkeit zur automatischen Prozessregelung während der Produktion von Karosseriebauteilen durch die Inline-Erfassung der Blecheigenschaften Dicke, Festigkeit und Rauheit sowie der Ölschichtdicke auf der Blechoberfläche [5, 6]. Alle zur Zeit kommerziell verfügbaren Messsysteme zur Inline-Ölschichtdickenmessung bestehen aus Punktsensoren, die quer zur Vorschubrichtung der zu analysierenden Bleche bewegt werden [7, 8]. Die Sensorbewegung quer zur Bandlaufrichtung liegt hierbei in der Regel bei 1 m/s. Bei einer Breite der Blechbahnen von typischerweise 2 m und einer Geschwindigkeit der Blechbänder von typischer Weise 2 m/s, ergeben sich somit Abstände von bis zu 4 m zwischen einzelnen Messpunkten. Aus diesem Grund werden große Bereiche des Blechs mit den aktuellen Systemen zur Ölschichtdickenmessung nicht erfasst. Es ist davon auszugehen, dass die Genauigkeit der implementierten Methoden zur automatischen Prozessregelung im Presswerk durch eine Messtechnik mit geeigneter Ortsauflösung signifikant verbessert werden kann.

Während Kühlschmiermittel bei den bisher genannten Produktionsprozessen notwendige Hilfsmittel sind, führen eben diese in Nachfolgeprozessen oft zu Problemen. Aus diesem Grund werden die Schmierstoffe in der Regel nach dem Formprozess mittels einer nasschemischen Reinigung entfernt. Im Bereich Stahlbau wird im DIN-Fachbericht 28 für den Nachweis von Ölen, Fetten und Wachsen ein Grenzwert von 50 mgC/m² für eine geeignete Oberflächenreinheit zum

Beschichten mit Korrosionsschutzschichten angegeben¹ [9]. In Untersuchungen des Instituts für Korrosionsschutz Dresden IKS mit elektrotauchlackierten und flüssigbeschichteten Stahlblechen wurde festgestellt, dass Restkohlenstoffgehalte unter 10 bis 20 mgC/m² keine Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten und die Haftfestigkeit der Beschichtungen haben [10].

Im Zuge einer von der Fraunhofer-Allianz Reinigung durchgeführten „Markt- und Trendanalyse in der industriellen Teilereinigung 2012“ gaben 19 % aller Unternehmen an, dass 10 bis 25 % der Produktionskosten auf Grund von Reinigungsprozessen während der Produktion entstünden. Weiterhin gaben 20 % der Befragten an, diese Kosten mit Hilfe neuartiger Analysemethoden reduzieren zu wollen [11]. Eine Befragung von Firmen aus dem Bereich Automobil- und Zulieferindustrie durch das Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA zeigt, dass besonders bei den Prozessen Kleben, Schweißen und Beschichten die filmisch-chemische Sauberkeit der Oberfläche qualitätsentscheidend ist [12]. Beim Laserschweißen führen Ölrückstände auf der Oberfläche beispielsweise zu Rissen und Poren im Bereich der Schweißnaht [13, 14]. Bei der nasschemischen Vorbehandlung von Blechen, wie z. B. der Passivierung, Chromatierung oder Phosphatierung, führen filmische Verunreinigungen zu Benetzungstörungen und mangelhafter Abscheidung von Konversionsschichten und Korrosionsschutzschichten [10, 15, 16]. Diese Fehler könnten durch den Einsatz geeigneter Messtechnik zur Detektion von Schmierstoffrückständen vermieden werden. Eine Prüfung des Reinigungsergebnisses an jedem einzelnen Bauteil ist aktuell jedoch nur bei 15 % der für die „Markt- und Trendanalyse in der industriellen Teilereinigung 2012“ befragten Unternehmen etabliert [11].

Ursache für diese nur sehr seltene Überprüfung des Prozessschritts Reinigung, der für die Qualität des Endprodukts oft ausschlaggebend ist, ist das Fehlen einer geeigneten Sensorik zur Überprüfung des Reinigungsergebnisses. Von dem Autor der Arbeit durchgeführte Messungen zeigen, dass Verunreinigungen durch Schmierstoffreste in der Regel räumlich inhomogen auf der Bauteiloberfläche verteilt sind. Eine Analyse mit den verfügbaren Punktmesssystemen an verschiedenen Positionen führt somit zu widersprüchlichen Ergebnissen. Aus diesem Grund ist die Möglichkeit zur vollflächigen bildgebenden Messung industrieller Bauteile eine wesentliche Anforderung an Messsysteme zur Detektion filmischer Verunreinigungen. Somit besteht auch in diesem Bereich ein großer Bedarf an neuen Technologien zur quantitativen bildgebenden Messung dünner Schmierstoffschichten.

Schmierstoffe bestehen in der Regel aus einem sogenannten Grund- oder Basisöl, welchem je nach Anwendung verschiedene Additive beigemischt werden [17, 18]. Bei vielen Schmierstoffen besteht dieses Grundöl aus Mineralölen, welche durch Destillation und Raffination von Erdöl gewonnen werden [17–19]. Diese Schmieröle auf Mineralölbasis bestehen somit in der Regel aus verschiedenen Kohlenwasserstoff-Molekülen. Es ist bekannt, dass besonders aromatische Kohlenwasserstoffe mittels des Effekts der Fluoreszenz detektiert werden können [20]. Aus dem Bereich der Biologie ist ebenfalls bekannt, dass die Fluoreszenzbildgebung zur Detektion dünner Schichten bis hin zu einzelnen Molekülen geeignet ist [21, 22]. Seit Ende der 1990er Jahre sind zwar verschiedene Punktsensoren zur Messung fluoreszierender Schichten im industriellen Umfeld

¹ Die Werte in mgC beschreiben die mittels einer Verbrennungsanalyse bestimmte Menge Oberflächenkohlenstoff. Bei den meisten organischen Verbindungen liegen diese Werte geringfügig unter der Gesamtmasse, die in mg angegeben wird.

kommerziell erhältlich [23, 24], bis heute ist jedoch kein Analysesystem bekannt, welches eine messmittelfähige Charakterisierung von Schichten auf Oberflächen von Industrieteilen mittels Fluoreszenzmessung erlaubt.

Ursache hierfür ist vor allem die Vielzahl von Parametern, welche die Ergebnisse von Fluoreszenzmessungen beeinflussen und somit eine absolute quantitative Messung erschweren. Parameter, die das durch ein Messsystem detektierte Signal beeinflussen, sind einerseits die Fluoreszenzeigenschaften des zu detektierenden Stoffs [20, 25]. Andererseits wird das von einer Schicht abgegebene Fluoreszenzsignal auch von den Eigenschaften der zu untersuchenden Oberfläche, wie beispielsweise deren Streueigenschaften oder deren Reflektivität [26, 27], beeinflusst. Es ist jedoch keine wissenschaftliche Arbeit bekannt, die alle Einflussfaktoren auf die Fluoreszenz dünner Schichten systematisch untersucht.

Zwar existieren wissenschaftliche Arbeiten zur quantitativen Messung dünner Schichten mittels Fluoreszenz, diese schlagen jedoch die Verwendung separater anwendungsspezifischer Kalibrierungen ohne Erstellung eines physikalischen Modells vor [28, 29]. Somit ist stets eine aufwendige Kalibrierung auf alle denkbaren Kombinationen zwischen Untergrundmaterial und Beschichtung notwendig. Dieser Kalibrieraufwand kann erst dann verringert werden, wenn alle relevanten Einflussfaktoren identifiziert wurden und diese bei der Auswertung der Messergebnisse automatisch berücksichtigt werden können.

Voraussetzung für den Nachweis der Messmittelfähigkeit eines Messsystems ist die Verfügbarkeit von Normalen [30]. Für viele Parameter existieren standardisierte Normale, wie z. B. Auflösungstestmuster zur Bestimmung der lateralen Auflösung. Zur Bestimmung der Nachweisgrenze von Messgeräten zur Charakterisierung von Schichten auf Oberflächen mittels Fluoreszenz sind jedoch keine standardisierten Methoden bekannt. Auch existieren in der Literatur zwar viele Beispiele für die Kalibrierung von Laborsystemen für einzelne spezialisierte Anwendungen [31–33], jedoch sind keine standardisierten Methoden zur geräteunabhängigen rückführbaren Kalibrierung von Fluoreszenzmesssystemen bekannt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Adressierung dieser Ursachen, die eine breite Nutzung der Fluoreszenzmess Technik in der Industrie zurzeit ausschließen. Hieraus ergeben sich die folgenden vier Teilziele.

Das erste Ziel der Arbeit besteht in der systematischen Untersuchung aller für Fluoreszenzmessungen relevanten Einflussgrößen. Ziel ist es, die identifizierten Einflussgrößen physikalisch zu beschreiben und somit deren Auswirkungen auf verschiedene Anwendungsszenarien abschätzen zu können.

Das zweite Ziel der Arbeit besteht aus dem Aufbau eines Fluoreszenzmesssystems, welches die absolute Bestimmung von Stoffmengen und deren Verteilung auf industriellen Bauteilen ermöglicht. Das zu entwickelnde Messsystem soll zum einen zur Validierung der zur Erreichung des ersten Ziels entwickelten theoretischen Modelle verwendet werden. Zum anderen soll es den Anforderungen der beschriebenen industriellen Anwendungen entsprechen.

Das dritte Ziel der Arbeit ist die Entwicklung von Methoden zur rückführbaren Charakterisierung der Leistungsfähigkeit von bildgebenden Fluoreszenzmesssystemen. Die Methoden sollen sowohl zur Bewertung der Stabilität eines Messsystems über einen längeren Zeitraum als auch zum Vergleich unterschiedlicher Messsysteme mit abweichenden Spezifikationen geeignet sein.

Das vierte Ziel der Arbeit ist die Entwicklung und Bewertung von Methoden zur Kalibrierung von Fluoreszenzmesssystemen im industriellen Umfeld. Alle entwickelten Methoden sollen anhand der Charakterisierung bzw. Kalibrierung der innerhalb der Arbeit entwickelten Messsysteme validiert werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in neun Kapitel. Im Anschluss an diese Einleitung werden die zum Verständnis der Arbeit erforderlichen theoretischen Grundlagen erläutert. Anschließend werden der Stand der Technik sowie der Stand wissenschaftlicher Arbeiten zu den in der Arbeit behandelten Themen dargelegt.

Die Ergebnisse der Arbeit werden thematisch gruppiert in den Kapiteln 4 bis 7 dargestellt. Am Ende jedes Kapitels werden die jeweiligen Ergebnisse diskutiert und mit dem eingangs beschriebenen Stand der Technik verglichen. In Abschnitt 4 werden zunächst die entwickelten Laserscanner zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse beschrieben. Kapitel 5 beschreibt die untersuchten Methoden zur Charakterisierung bildgebender Fluoreszenzmesssysteme. Alle Methoden wurden zur Charakterisierung des innerhalb der Arbeit aufgebauten Messsystems angewendet. Kapitel 6 vergleicht und bewertet die entwickelten Methoden zur Kalibrierung von Fluoreszenzmesssystemen im industriellen Umfeld. Kapitel 7 fasst die Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Parameter auf das Fluoreszenzsignal zusammen. Diese Untersuchungen umfassen sowohl Experimente als auch Simulationen zur Fluoreszenz dünner Schichten.

Der Ausblick in Kapitel 8 stellt Nachfolgeprojekte vor, die erst auf Grundlage der innerhalb der vorliegenden Arbeit erreichten Ergebnisse umgesetzt werden können. Am Ende der Arbeit werden die erreichten Ergebnisse in Kapitel 9 abschließend zusammengefasst.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendigen Grundlagen erläutert. Im ersten Abschnitt werden die der Fluoreszenz zugrundeliegenden Prinzipien allgemein beschrieben, bevor im zweiten Abschnitt auf die Fluoreszenzemission optisch dünner Schichten eingegangen wird. Im dritten Abschnitt wird der Einfluss innerer Filtereffekte auf das von einer Schicht emittierte Fluoreszenzspektrum erläutert. Der vierte Abschnitt fasst grundlegende Informationen zur Funktionsweise der in dieser Arbeit verwendeten Laserscanner zusammen. Der fünfte Abschnitt beschäftigt sich mit Grundlagen der Charakterisierung von Messsystemen.

2.1 Grundlagen der Fluoreszenz

Der nachfolgende Abschnitt folgt im Wesentlichen den Beschreibungen durch Lakowicz [20] sowie Valeur [34], weitere Literatur ist entsprechend aufgeführt.

Lumineszenz bezeichnet die Emission von Licht durch Moleküle, die zuvor in einen energetisch angeregten Zustand versetzt wurden. Bei der sogenannten Photolumineszenz erfolgt die Anregung von Elektronen durch Absorption von Licht. Die Energieniveaus eines Moleküls und die Übergänge zwischen den Niveaus bei der Absorption und der folgenden Relaxation aus dem angeregten Zustand lassen sich anhand von Jablonski-Diagrammen visualisieren[35]. Abbildung 2-1 zeigt eine solche schematische Darstellung der an der Photolumineszenz beteiligten Energieniveaus.

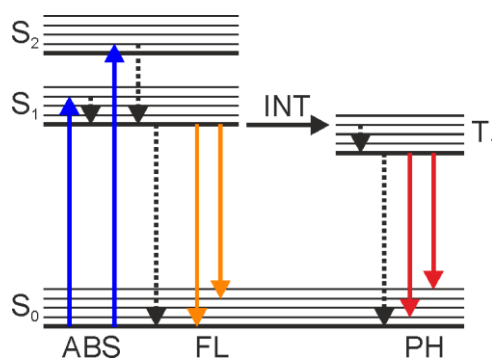


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der an der Photolumineszenz beteiligten Energieniveaus. Dargestellt ist der durch Absorption eines Photons (ABS) ausgelöste Übergang in einen angeregten Zustand sowie die als Fluoreszenz (FL) bzw. Phosphoreszenz (PH) bezeichnete anschließende Relaxation in den Grundzustand unter Abgabe eines Photons. Nicht strahlende Übergänge in den Grundzustand sind als gestrichelte Linien dargestellt. Zusätzlich dargestellt ist der als Interkombination (INT) bezeichnete Übergang vom Singulettzustand S_1 zum Triplettzustand T_1 .

Im thermischen Gleichgewicht befinden sich die meisten Moleküle im elektronischen Grundzustand, dem sogenannten Singulettzustand S_0 . Die Spins aller Elektronen sind paarweise entgegengesetzt orientiert. Durch die Absorption eines Photons wird ein Elektron unter Beibehaltung seiner Spin-Orientierung auf ein höheres Energieniveau gebracht. Der Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand erfolgt innerhalb von etwa 10^{-15} Sekunden. Wie in Abbildung 2-1 dargestellt, können innerhalb der einzelnen Energieniveaus verschiedene Schwingungszustände eingenommen werden. Bis auf wenige Ausnahmen relaxieren die meisten Moleküle innerhalb von

10^{-12} Sekunden in den niedrigsten Schwingungszustand des Energieniveaus S_1 . Da dieser angeregte Zustand nicht stabil ist, fällt das Elektron wieder auf seinen energetischen Grundzustand zurück. Die hierbei frei werdende Energie kann auf verschiedene Arten abgegeben werden.

Wird die frei werdende Energie direkt in Form eines Photons abgegeben, wird dies als Fluoreszenz bezeichnet. In diesem Fall kehrt das Molekül innerhalb von ca. 10^{-9} Sekunden in einen der Schwingungszustände des Grundzustands zurück.

Eine zur Fluoreszenz konkurrierende Möglichkeit zur Energieabgabe ist die strahlungslose Desaktivierung. In diesem Fall wird die Energie durch Stöße an benachbarte Moleküle übertragen. Da mit steigender Temperatur die Anzahl der Stöße zunimmt, nimmt die Wahrscheinlichkeit der Abgabe der Energie mittels Fluoreszenz und somit auch die Fluoreszenzintensität mit steigender Temperatur ab.

Eine weitere zur Fluoreszenz konkurrierende Möglichkeit zur Abgabe der Energie ist die sogenannte Interkombination. Hierbei findet ein strahlungsloser Übergang vom Singulettzustand S_1 zum Triplettzustand T_1 des Moleküls statt. Im Triplettzustand sind die Elektronenspins gleichgerichtet. Wird die verbleibende Energie in Form eines Photons abgegeben, wird dies als Phosphoreszenz bezeichnet. Der hierzu notwendige Übergang vom Zustand T_1 in den Singulettzustand S_0 ist quantenmechanisch „verboten“. Aus diesem Grund ist die Verweildauer im Triplettzustand T_1 um mehrere Größenordnungen länger als die Verweildauer im Singulettzustand S_1 . Alternativ zu dieser strahlenden Desaktivierung kann die Energie vom Zustand T_1 ausgehend ebenfalls durch strahlungslose thermische Desaktivierung abgegeben werden.

Aus Abbildung 2-1 wird deutlich, dass die Energie des emittierten Lichts auf Grund des zunächst strahlungslosen Übergangs auf den Zwischenzustand S_1 geringer ist als die ursprünglich absorbierte Energie. Aus dem Zusammenhang zwischen der Energie E und der Wellenlänge λ eines Photons

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (2.1)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit und h das plancksche Wirkungsquantum darstellt, wird deutlich, dass die Wellenlänge des emittierten Lichts stets größer der Wellenlänge des absorbierten Lichts ist. Dieser Effekt wurde erstmals 1852 von George Gabriel Stokes beschrieben [36]. Die Energiedifferenz zwischen absorbiertem und emittiertem Licht wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet.

Abbildung 2-2 zeigt beispielhaft das Absorptions- sowie Fluoreszenzspektrum sowie ein stark vereinfachtes Jablonski-Diagramm des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffs Anthracen.

Die im Spektrum von Anthracen sichtbaren Absorptionsbanden können jeweils einzelnen Schwingungsbanden der angeregten Energieniveaus zugeordnet werden. Wie bereits beschrieben, relaxieren Moleküle in der Regel direkt nach Anregung in den niedrigsten Schwingungszustand des Energieniveaus S_1 . Daraus folgt, dass das Spektrum der Fluoreszenzemission dieser Moleküle unabhängig von der Wellenlänge des Anregungslichts ist. Dieser Zusammenhang wurde 1950 durch Michael Kasha formuliert und wird deshalb als Kasha-Regel bezeichnet [38].

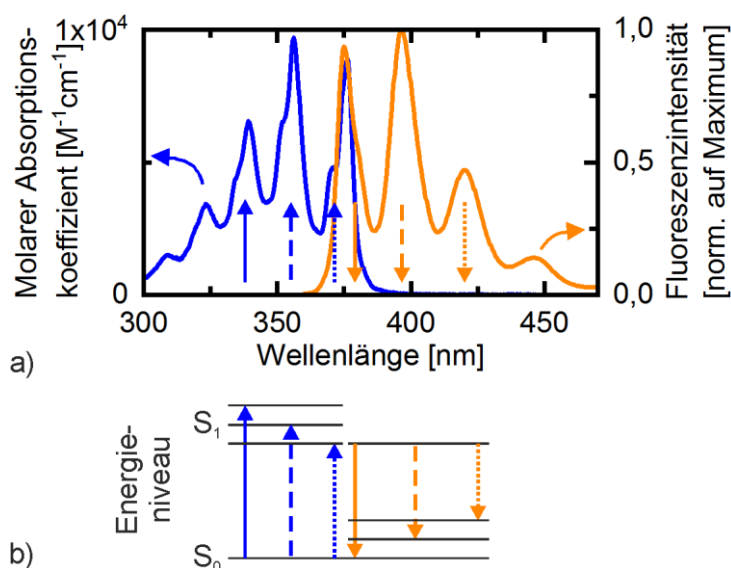


Abbildung 2-2: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (a) von in Cyclohexan gelöstem Anthracen. Zusätzlich dargestellt ist ein stark vereinfachtes Jablonski-Diagramm (b). Die vertikalen Pfeile visualisieren die Zuordnung der im Jablonski-Diagramm gezeigten Übergänge zu den im Spektrum sichtbaren Absorptions- bzw. Emissionsbanden.

Nach [20], Spektren aus [37].

Bei dem in Abbildung 2-2(a) gezeigten Fluoreszenzspektrum von Anthracen fällt auf, dass die Verteilung der Emissionsbanden spiegelsymmetrisch zu den Absorptionsbanden im Bereich von 330 bis 390 nm erscheint. Ursache hierfür ist die Ähnlichkeit der Verteilung der Schwingungsbanden des Grundzustands S_0 mit den Schwingungsbanden des Singulettzustands S_1 .

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Übergangs, also der Intensität einer bestimmten Bande im Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektrum, kann mit Hilfe des sogenannten Franck-Condon-Prinzips erklärt werden. Hierbei werden die Potentialkurven der elektronischen Zustände in Abhängigkeit des Kernabstands betrachtet.

Abbildung 2-3 zeigt beispielhaft das Potentialdiagramm eines zweiatomigen Moleküls. Dargestellt ist für beide elektronischen Zustände S_0 und S_1 eine Potentialkurve der potentiellen Energie E_{pot} , in der sich der Atomkern entlang seiner Kernkoordinate R bewegt. Innerhalb der Potentialkurven ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Kernkoordinate für die jeweils ersten vier Schwingungszustände skizziert. Das sogenannte Franck-Condon-Prinzip besagt, dass die Änderung des elektronischen Zustands deutlich schneller erfolgt als die Änderung der Kernkoordinate des Moleküls. Dies bedeutet, dass sich die Kernkoordinate R während der Änderung des elektronischen Zustands nicht ändert. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, dass das angeregte Molekül einen bestimmten Schwingungszustand annimmt, proportional zum Quadrat des Überlapps der Wellenfunktion der Kernkoordinate R dieses angeregten Zustands S_{1i} mit der Wellenfunktion des Ausgangszustands S_{0i} [39]. Im thermischen Gleichgewicht befinden sich die meisten Moleküle im Grundzustand S_{00} . Der wahrscheinlichste Übergang erfolgt somit senkrecht vom Maximum des Grundzustands S_{00} in den Schwingungszustand des angeregten Zustands, dessen Wellenfunktion den größten Überlapp mit der Grundzustandsfunktion besitzt. In dem in Abbildung 2-3(a) gezeigten Beispiel, liegt der größte Überlapp zwischen der Wellenfunktion des Grundzustands S_{00} und der des zweiten Schwingungsniveaus des angeregten Zustands S_{11} vor. Wie in Abbildung 2-3(a) skizziert, spiegelt sich die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs in der Intensität der entsprechenden Spektrallinie wieder. Die Fluoreszenzemission erfolgt nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die Absorption. Wie in Abbildung 2-3(b) visualisiert, führt dies zur Spiegelsymmetrie von Absorptions- und Emissionsspektrum.

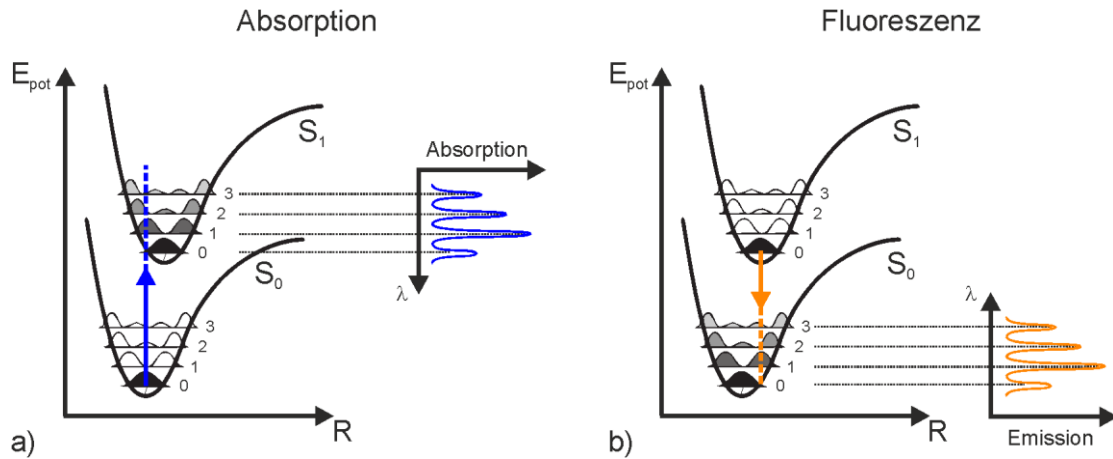


Abbildung 2-3: Potentialdiagramm eines zweiatomigen Moleküls. Innerhalb der Potentialkurven ist jeweils die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Kernkoordinate R für die ersten vier Schwingungszustände skizziert. Dargestellt ist die Änderung des elektronischen Zustands während der Absorption (a) sowie der Fluoreszenzemission (b). Die Intensität der Absorptions- bzw. Emissionsbanden ergibt sich aus dem Überlapp der Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Schwingungszustände der unterschiedlichen elektronischen Zustände. Nach [40] und [41].

Abweichend zu dem in Abbildung 2-2 als Beispiel gezeigten Anthracen, verfügen die meisten fluoreszierenden Moleküle über eine Vielzahl dicht beieinanderliegender Schwingungszustände. Dies führt dazu, dass die Spektren dieser Stoffe deutlich breitere und weniger strukturierte Absorptions- und Fluoreszenzbanden zeigen. Dieser Effekt wird als homogene Linienverbreiterung bezeichnet. Eine weitere Ursache für die Aufweitung von Spektrallinien sind Variationen in Wechselwirkung zwischen den fluoreszierenden Molekülen und ihrer lokalen Umgebung, wie z. B. den Molekülen eines Lösemittels. Da in diesem Fall, der zur Linienverbreiterung führende Effekt nicht für alle Moleküle gleich ist, wird dies als inhomogene Linienverbreiterung bezeichnet.

2.2 Fluoreszenz dünner Schichten

Der nachfolgende Abschnitt dient der möglichst vollständigen Beschreibung der Fluoreszenz optisch dünner Schichten. Abbildung 2-4 zeigt schematisch die Ausbreitung von Anregungs- sowie Fluoreszenzlicht innerhalb einer Schicht der Dicke d .

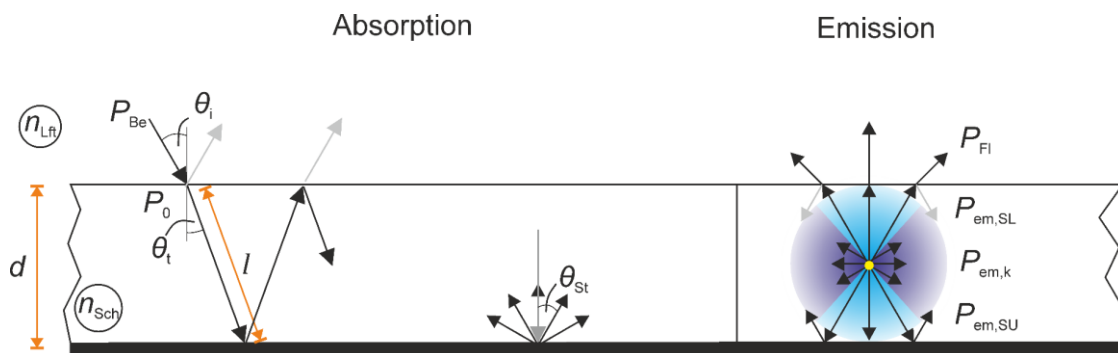


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Ausbreitung des Anregungs- sowie des Fluoreszenzlichts innerhalb einer Schicht der Brechzahl n_{Sch} .

Wie in Abbildung 2-4 visualisiert, trifft Anregungslicht zunächst auf die Grenzfläche zwischen Luft und fluoreszierender Schicht. Der erste Abschnitt des nachfolgenden Kapitels erläutert die Effekte an dieser Grenzfläche. In den darauffolgenden Abschnitten 2.2.2 und 2.2.3 werden die Absorption

von Anregungslicht sowie anschließend die Emission von Fluoreszenzlicht innerhalb der Schicht beschrieben. Abschnitt 2.2.4 und 2.2.5 betrachten den Einfluss des Substratmaterials unterhalb der Schicht sowie der eingesetzten Detektionsoptik auf das detektierte Fluoreszenzsignal.

Die in den nachfolgenden Abschnitten genutzten Definitionen bezüglich der Absorption von Anregungslicht sowie der Emission von Fluoreszenzlicht folgen im Wesentlichen den Beschreibungen durch Lakowicz [20] sowie Valeur [34]. Die Beschreibung der optischen Effekte an der Grenzfläche zwischen verschiedenen Medien folgt der Beschreibung durch Hecht [42]. Weitere Literatur ist entsprechend aufgeführt. Die Beschreibung verschiedener Einflussgrößen auf das detektierte Fluoreszenzsignal ab Formel 2.24 wurde innerhalb der vorliegenden Arbeit entwickelt.

2.2.1 Reflexion und Transmission

Trifft ein Lichtstrahl auf eine Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes, wird ein Teil dieses Lichtstrahls reflektiert, ein anderer transmittiert. Hierbei liegen der einfallende, der reflektierte sowie der transmittierte Strahl in einer gemeinsamen Einfallsebene. Abbildung 2-5 zeigt den Strahlverlauf an einer Grenzfläche.

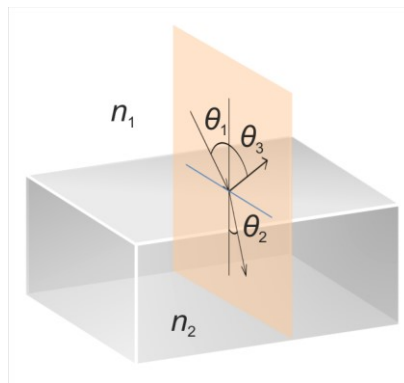


Abbildung 2-5: Strahlverlauf an der Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes. Die orange dargestellte Ebene kennzeichnet die Einfallsebene der Strahlen.

Bei der Reflexion an einer glatten Oberfläche gilt hierbei, dass der Reflexionswinkel θ_3 des reflektierten Lichtstrahls zur Normalen der Grenzfläche dem Einfallswinkel θ_1 des einfallenden Lichtstrahls zur Normalen der Grenzfläche entspricht.

Auf Grund der unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten des Lichts in Materialien unterschiedlicher Brechungsindizes kommt es zu einer Änderung der Richtung des Lichtstrahls bei Eintritt in das Medium. Der Zusammenhang zwischen dem Strahlwinkel θ_1 des einfallenden Strahls und dem Strahlwinkel θ_2 des transmittierten Strahls lässt sich durch das nach seinem Entdecker benannten snelliusschen Brechungsgesetz beschreiben zu

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2, \quad (2.2)$$

wobei n_1 die Brechzahl des Ausgangsmediums und n_2 die Brechzahl des Mediums nach der Transmission beschreiben.

Ziel der in dieser Arbeit betrachteten Fluoreszenzanalysen ist die Bestimmung der Dicke d dünner Schichten. Wie in Abbildung 2-4 dargestellt, nimmt der optische Weg l als Funktion des Beleuchtungswinkels θ_i zu. Der durch ein Messsystem bestimmte optische Weg l ist umgekehrt proportional zum Cosinus des Winkels θ_i .

$$\cos(\theta_i) = \frac{d}{l} \quad (2.3)$$

Durch Kombination von Formel 2.2 und 2.3 kann der optische Weg l in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels θ_i sowie der Schichtdicke d beschrieben werden durch

$$l(\theta_i, d) = \frac{d}{\cos(\arcsin(n_1/n_2 \sin \theta_i))}, \quad (2.4)$$

wobei im Fall der in Abbildung 2-4 dargestellten Einkopplung von Licht in eine Schicht $n_1 = n_{\text{Lft}}$ und $n_2 = n_{\text{Sch}}$ gilt.

Zur Beschreibung des Verhältnisses der Amplituden der reflektierten bzw. transmittierten elektromagnetischen Wellen zur einfallenden Welle kann unter Anwendung der Stetigkeitsbedingungen an der Grenzschicht zweier Medien auf Grundlage der maxwellschen Gleichungen die sogenannten fresnelschen Formeln hergeleitet werden. Der Amplituden-Reflexionskoeffizient r_{\perp} bzw. der Amplituden-Transmissionskoeffizient t_{\perp} für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht ergeben sich zu

$$r_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (2.5)$$

bzw.

$$t_{\perp} = \frac{2 \cdot n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}. \quad (2.6)$$

Analog ergeben sich für den Fall, dass das elektrische Feld parallel zur Einfallsebene ausgerichtet ist, die Koeffizienten r_{\parallel} und t_{\parallel} für parallel polarisiertes Licht zu

$$r_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \quad (2.7)$$

bzw.

$$t_{\parallel} = \frac{2 \cdot n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1}. \quad (2.8)$$

Übertragen auf die Leistung ergeben sich für beide Polarisationsrichtungen der Reflexionsgrad R zu

$$R_{\perp, \parallel} = r_{\perp, \parallel}^2 \quad (2.9)$$

bzw. die Transmission T zu

$$T_{\perp, \parallel} = \left(\frac{n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1} \right) t_{\perp, \parallel}^2. \quad (2.10)$$

Auf Grund der Energieerhaltung gilt für beide Polarisationsrichtungen

$$T_{\perp, \parallel} + R_{\perp, \parallel} = 1. \quad (2.11)$$

Abbildung 2-6 zeigt die Transmission T_{LS} in Abhängigkeit des Einfallswinkels am Beispiel der Grenzfläche zwischen Luft und einer Schicht eines Mediums der Brechzahl $n_{\text{Sch}} = 1,49$. Die Brechzahl von Luft wird im Folgenden mit $n_{\text{Lft}} = 1$ angenommen. Dargestellt ist jeweils der Verlauf für parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht.

Wie in Abbildung 2-6(a) zu erkennen, nimmt für senkrecht polarisiertes Licht die Transmission $T_{\text{LS},s}$ von Luft in eine Ölschicht mit Brechzahl $n_{\text{Sch}} = 1,49$ bei einem Einfallswinkel von $\theta_i = 45^\circ$ auf 91 Prozent ab. Im Gegensatz steigt die Transmission $T_{\text{SL},p}$ für parallel polarisiertes Licht beim Anstieg des Einfallswinkels auf $\theta_i = 45^\circ$ auf 99 Prozent.

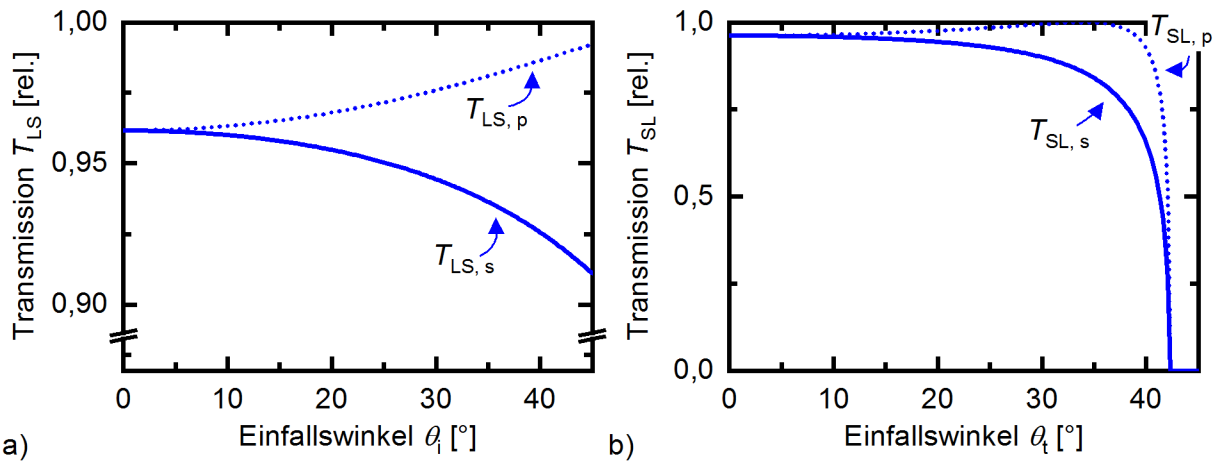


Abbildung 2-6: Transmission an der Grenzfläche einer Schicht eines Medium der Brechzahl $n_{Sch} = 1,49$. Dargestellt ist die Transmission in Abhängigkeit des Einfallswinkels am Beispiel der Übergänge von Luft zu Schicht (T_{LS}) bzw. Schicht zu Luft (T_{SL}). Dargestellt sind jeweils die Verläufe für senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht.

Die Transmission für die umgekehrte Strahlrichtung, also dem Fall eines optisch dichteren Einfallsmediums, ist in Abbildung 2-6(b) dargestellt. Wie in der Abbildung zu erkennen, beträgt die Transmission ab einem bestimmten Winkel 0. Das heißt, die gesamte Leistung der einfallenden Welle wird in das Einfallsmedium zurück- bzw. totalreflektiert. Dieser sogenannte Grenzwinkel der Totalreflexion ab dem die Welle komplett reflektiert wird, ergibt sich zu

$$\theta_{t,k} = \arcsin\left(\frac{n_{Lft}}{n_{Sch}}\right). \quad (2.12)$$

Der in Abbildung 2-6(b) zu erkennende Grenzwinkel zwischen einer Ölschicht der Brechzahl $n_{Sch} = 1,49$ und Luft beträgt $\theta_{t,k} = 42^\circ$.

Trifft Licht unter dem sogenannten Brewster-Winkel auf die Grenzfläche zweier Medien, werden 100 Prozent der parallel polarisierten Lichtleistung transmittiert. Für einen im Brewster-Winkel $\theta_t = \theta_B$ einfallenden Strahl gilt, dass der gebrochene Strahl senkrecht zum reflektierten Strahl verläuft. Unter Anwendung der in Formel 2.2 beschriebenen snelliusschen Brechungsgesetz ergibt sich der Brewster-Winkel zu

$$\theta_B = \arctan\left(\frac{n_{Lft}}{n_{Sch}}\right). \quad (2.13)$$

Wie in Abbildung 2-6(b) zu erkennen, beträgt der Brewster-Winkel an der Grenzschicht zwischen Öl der Brechzahl $n_{Sch} = 1,49$ und Luft $\theta_B = 34^\circ$.

2.2.2 Absorption von Anregungslicht

Wird ein absorbierendes Medium mit Licht der Lichtleistung P_0 beleuchtet, nimmt die Lichtleistung als Funktion des zurückgelegten Wegs innerhalb des Mediums ab. Zur Herleitung der Lichtleistung als Funktion der Schichtdicke betrachtet man eine infinitesimal dünne Schicht der Dicke dx , die N absorbierende Moleküle/cm² enthält. Die Konstante σ beschreibt den sogenannten Wirkungsquerschnitt der Absorption in cm². Die durch Absorption verursachte Änderung dP der Lichtleistung pro Schichtdicke dx ist direkt proportional zur Lichtleistung P , der Moleküldichte N sowie des Absorptionsquerschnitts σ :

$$\frac{dP}{dx} = -P\sigma N. \quad (2.14)$$

Integration von Formel 2.14 in den Grenzen von $x = 0$ bis $x = l$ bzw. $P = P_0$ und $P = P_1(l)$ führt zu

$$\int_{P_0}^{P_1(l)} \frac{1}{P} dP = -\sigma N \int_0^l dx, \quad (2.15)$$

also

$$P_1(l) = P_0 \exp(-\sigma N l). \quad (2.16)$$

Formel 2.16 wird allgemein als Lambert-Beer'sches Gesetz bezeichnet. Alternativ zur Definition über die Molekülanzahl sowie deren Wirkungsquerschnitt, wird im Folgenden der in der Regel experimentell bestimmte material- sowie wellenlängenspezifische Absorptionskoeffizient α_λ verwendet:

$$P_1(l) = P_0 \exp(-\alpha_\lambda l). \quad (2.17)$$

Die innerhalb der Strecke l absorbierte Lichtleistung P_{abs} wird somit beschrieben durch

$$P_{\text{abs}}(l) = P_0(1 - \exp(-\alpha_\lambda l)). \quad (2.18)$$

Für sehr kleine Werte der Absorbanz $\alpha_\lambda l \ll 1$ kann der Exponentialterm in Formel 2.18 durch den ersten Term einer Taylorreihe angenähert werden zu

$$e^{-\alpha_\lambda l} \approx 1 - \alpha_\lambda l. \quad (2.19)$$

Anwendung der in Formel 2.19 beschriebenen Näherung auf Formel 2.18 zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der optischen Weglänge l und der absorbierten Leistung P_{abs} für kleine Werte der Absorbanz $\alpha_\lambda l$:

$$P_{\text{abs}}(l) = P_0 \alpha_\lambda l. \quad (2.20)$$

Tabelle 2-1 zeigt die Abweichung der durch Formel 2.20 beschriebenen Näherung zur Berechnung der absorbierten Leistung P_{abs} zur exakten Beschreibung nach Formel 2.18 für verschiedene Werte der Absorbanz $\alpha_\lambda l$.

Tabelle 2-1: Abweichung der durch Formel 2.20 beschriebenen Näherung zur Berechnung der absorbierten Leistung P_{abs} zur exakten Beschreibung nach Formel 2.18 für verschiedene Werte der Absorbanz $\alpha_\lambda l$.

Absorbanz $\alpha_\lambda l$	Abweichung (%)
10^{-3}	0,1
10^{-2}	0,5
0,1	5,1
0,2	10,3

Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, wird ein Teil der Lichtleistung P_{Be} der eingesetzten Beleuchtung an der Grenzfläche zwischen Luft und Ölschicht reflektiert. Zur Berücksichtigung dieses Effekts kann die in Formel 2.20 hergeleitete Beschreibung der absorbierten Leistung P_{abs} in Abhängigkeit der optischen Weglänge l erweitert werden zu

$$P_{\text{abs}}(l) = P_{\text{Be}} T_{\text{LS}} \alpha_\lambda l, \quad (2.21)$$

wobei T_{LS} die Transmission an der Grenzschicht zwischen Luft und Ölschicht beschreibt.

2.2.3 Emission von Fluoreszenzlicht

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, geben fluoreszierende Medien einen bestimmten Anteil der zuvor absorbierten Lichtleistung durch die Emission von Fluoreszenzlicht ab. Die sogenannte Quanteneffizienz Q beschreibt hierbei das Verhältnis der Anzahl emittierter Photonen zur Anzahl absorbierter Photonen. Der Zusammenhang zwischen der Wellenlängenverteilung F_λ , also dem Fluoreszenzspektrum, und der Quanteneffizienz Q wird definiert zu

$$\int_0^\infty F_\lambda(\lambda_{\text{em}}) d\lambda_{\text{em}} = Q. \quad (2.22)$$

Bei der Betrachtung der emittierten Lichtleistung P_{em} ist zu beachten, dass nach Formel 2.1 die Energie der emittierten Photonen von deren jeweiligen Wellenlänge abhängt. Zur Beschreibung einer leistungsabhängigen Quanteneffizienz Q_p muss das Integral in Formel 2.22 um den Quotienten aus Anregungs- zu Emissionswellenlänge $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}}$ erweitert werden. Somit kann die Leistung P_{em} der Fluoreszenzemission beschrieben werden zu

$$P_{\text{em}}(I) = P_{\text{abs}}(I) \int_0^\infty F_\lambda(\lambda_{\text{em}}) \frac{\lambda_{\text{ex}}}{\lambda_{\text{em}}} d\lambda_{\text{em}}. \quad (2.23)$$

Allgemein kann die Abstrahlcharakteristik von fluoreszierenden Molekülen als isotrop, also in alle Raumrichtungen gleichmäßig, angenommen werden. Betrachtet man, wie in Abbildung 2-4 visualisiert, die Fluoreszenzemission von Fluorophoren innerhalb einer planen Schicht, wird die emittierte Fluoreszenzleistung in drei Sektoren abgestrahlt. Ein Anteil $P_{\text{em, SL}}$ wird direkt in Richtung der Grenzfläche zwischen Ölschicht und Luft abgestrahlt. Ein weiterer Anteil $P_{\text{em, SU}}$ wird in Richtung des Substrats unterhalb der Ölschicht emittiert. Für plane fluoreszierende Schichten sind die Leistungen $P_{\text{em, SL}}$ bzw. $P_{\text{em, SU}}$ durch den in Formel 2.12 hergeleiteten kritischen Winkel zur Totalreflexion θ_k definiert zu

$$P_{\text{em, SL}} = P_{\text{em, SU}} = \frac{1}{2} \frac{\theta_k}{90^\circ} P_{\text{em}}. \quad (2.24)$$

Der seitlich abgestrahlte Anteil $P_{\text{em, k}}$ wird in einem Winkel größer dem kritischen Winkel zur Totalreflexion θ_k emittiert. Analog zu Formel 2.24 ergibt sich deren Leistung $P_{\text{em, k}}$ aus dem kritischen Winkel zur Totalreflexion θ_k :

$$P_{\text{em, k}} = \frac{90^\circ - \theta_k}{90^\circ} P_{\text{em}}. \quad (2.25)$$

Bei einer ideal planen Schicht werden 100 Prozent dieser Anteile an der Grenzfläche zur Luft reflektiert. Auf Grund der so verursachten Lichtleitung kann die in diesem Winkelbereich emittierte Leistung nicht außerhalb der Schicht durch ein Messsystem detektiert werden.

2.2.4 Einfluss des Substratmaterials

Wie in Abbildung 2-4 visualisiert, trifft das Anregungslicht nach dem Durchdringen der absorbierenden Schicht auf das unterhalb der Schicht liegende Substratmaterial. Je nach substratspezifischem Reflexionsgrad R_{SU} wird ein Anteil der noch nicht absorbierten Leistung des Anregungslichts reflektiert. Dieser reflektierte Anteil trifft nach erneutem Durchdringen der absorbierenden Schicht wiederum auf die Grenzschicht zwischen Ölschicht und Luft. Wie durch die fresnelschen Formeln in Formel 2.7 bis 2.9 beschrieben, wird ein Teil der reflektierten Anregungsleistung an dieser Grenzschicht erneut reflektiert. Unter Berücksichtigung dieser Mehrfachreflexionen kann die Beschreibung der absorbierten Leistung P_{abs} in Abhängigkeit der optischen Weglänge l aus Formel 2.21 für kleine Werte der Absorbanz $\alpha_\lambda l$ erweitert werden zu

$$P_{\text{abs}}(l) = P_{\text{BE}} T_{\text{LS}} \alpha_{\lambda} l \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} (R_{\text{SU}}^n R_{\text{SL}}^{n-1}) \right), \quad (2.26)$$

wobei R_{SL} den Reflexionsgrad an der Grenzfläche zwischen Schicht und Luft und n die Anzahl der Reflexionen beschreibt.

Bei senkrechter Beleuchtung und Annahme einer Ölschicht der Brechzahl $n_{\text{Sch}} = 1,49$ beträgt der Reflexionsgrad zwischen Schicht und Luft $R_{\text{SL},0^\circ} = 0,04$. Somit variiert der Summenterm in Formel 2.26 je nach Reflexionsgrad des Substratmaterials zwischen null bei $R_{\text{SU}} = 0$ und 2,1 bei $R_{\text{SU}} = 1$.

Generell gilt, dass nur der Anteil der Fluoreszenzemission P_{em} durch ein Messsystem detektiert werden kann, der aus der fluoreszierenden Schicht austritt. Diese Lichtleistung P_{Fl} des außerhalb der Schicht emittierten Fluoreszenzlichts ergibt sich aus der Summe der transmittierten Anteile des in die verschiedenen Raumrichtungen abgestrahlten Fluoreszenzlichts zu

$$P_{\text{Fl}} = P_{\text{Fl,SL}} + P_{\text{Fl,SU}} + P_{\text{Fl,k}}, \quad (2.27)$$

Analog zum Anregungslicht wird auch das innerhalb der Schicht emittierte Fluoreszenzlicht P_{em} an den Grenzflächen zwischen fluoreszierendem Medium und Luft bzw. Substrat reflektiert.

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, wird die zur Seite abgestrahlte Lichtleistung $P_{\text{em,k}}$ der Fluoreszenzemission an der Grenzfläche zwischen Schicht und Luft komplett reflektiert und kann somit außerhalb der Schicht nicht detektiert werden. Für ideal plane Schichten gilt folglich für die Lichtleistung $P_{\text{Fl,k}} = 0$.

Die durch die fresnelschen Formeln definierte Transmission T_{SL} an der Grenzfläche zwischen Schicht und Luft beschreibt, welcher Anteil der in Richtung der Grenzfläche zur Luft abgestrahlten Lichtleistung $P_{\text{em,SL}}$ direkt aus der Schicht austritt. Der nicht transmittierte Anteil dieser Fluoreszenzleistung wird in Richtung des Substratmaterials reflektiert. Analog zur Lichtausbreitung des Anregungslichts wird je nach substratspezifischem Reflexionsgrad R_{SU} ein Anteil dieser Lichtleistung an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht reflektiert. Die außerhalb der fluoreszierenden Schicht emittierte Fluoreszenzleistung $P_{\text{Fl,SL}}$ wird somit beschrieben durch

$$P_{\text{Fl,SL}} = P_{\text{em,SL}} T_{\text{SL}} \left(1 + \sum_{n=0}^{\infty} (R_{\text{SL}}^n R_{\text{SU}}^n) \right), \quad (2.28)$$

wobei R_{SL} den Reflexionsgrad an der Grenzfläche zwischen Schicht und Luft beschreibt. Bei Annahme einer Ölschicht der Brechzahl $n_{\text{Sch}} = 1,49$ beträgt der mittlere Reflexionsgrad für Winkel kleiner dem kritischen Winkel θ_k an der Grenzfläche zwischen Schicht und Luft $R_{\text{SL},<42^\circ} = 0,07$.

Die in Richtung des Substratmaterials abgestrahlte Lichtleistung $P_{\text{em,SU}}$ trifft vor dem Austritt aus der Schicht zunächst auf die Grenzfläche zwischen Substratmaterial und Schicht. Nur der je nach substratspezifischem Reflexionsgrad R_{SU} reflektierte Anteil dieser Leistung trifft auf die Grenzfläche zur Luft. Die außerhalb der fluoreszierenden Schicht emittierte Fluoreszenzleistung $P_{\text{Fl,SU}}$ wird somit beschrieben durch

$$P_{\text{Fl,SU}} = P_{\text{em,SU}} R_{\text{SU}} T_{\text{SL}} \left(1 + \sum_{n=0}^{\infty} (R_{\text{SL}}^n R_{\text{SU}}^n) \right) \quad (2.29)$$

Unter Berücksichtigung der durch Formel 2.26 bis 2.29 beschriebenen Mehrfachreflexionen nimmt die Leistung des emittierten Fluoreszenzlichts bei einem Anstieg des Reflexionsgrads des Substratmaterials von $R_{\text{SU}} = 0$ auf $R_{\text{SU}} = 1$ um einen Faktor 4,5 zu.

Die Beschreibung der Fluoreszenzemission durch Formel 2.27 bis 2.29 vernachlässigt die Absorption von Fluoreszenzlicht innerhalb der fluoreszierenden Schicht. Diese Vereinfachung ist für im Wellenlängenbereich der Emission optisch dünne Schichten $\alpha_{\lambda} l \ll 1$ zulässig. Auf den Einfluss

der als sekundären inneren Filtereffekt bezeichneten Reabsorption von Fluoreszenzlicht wird in Abschnitt 2.3 eingegangen.

Wie in Abbildung 2-4 dargestellt, wird die Ausbreitung des Anregungs- sowie des Fluoreszenzlichts innerhalb der Schicht auch durch die Streueigenschaften des Substratmaterials beeinflusst. Die Streueigenschaften einer Oberfläche können durch die sogenannte winkelaufgelöste Streufunktion beschrieben werden [43, 44]. Diese im Englischen als angle resolved scatter function (ARS) bezeichnete Funktion beschreibt die in den Raumwinkel Ω gestreute Leistung P_{st} , normiert auf die eingestrahelte Leistung P_{ein} sowie den Raumwinkel Ω zu

$$\text{ARS}(\theta_{\text{st}}) = P_{\text{st}}(\theta_{\text{st}}) / P_{\text{ein}} \Omega, \quad (2.30)$$

wobei θ_{st} den Winkel bezeichnet, in den das Licht gestreut wird.

2.2.5 Detektion der Fluoreszenzemission

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die quantitative Bestimmung der Dicke d fluoreszierender Schichten. Hierzu wird die von der Schicht abgestrahlte Lichtleistung P_{Fl} durch ein Messsystem ausgewertet.

Wie in Formel 2.4 beschrieben, variiert die optische Weglänge l innerhalb der fluoreszierenden Schicht als Funktion des Beleuchtungswinkels θ_i sowie der zu bestimmenden Schichtdicke d . Für die Auswertung der Fluoreszenzemission bei einer bestimmten Wellenlänge λ_{em} kann Formel 2.23 somit erweitert werden zu

$$P_{\text{Fl}}(d, \lambda_{\text{em}}, \theta_i) = P_{\text{abs}}(d, \theta_i) F_{\lambda}(\lambda_{\text{em}}) \frac{\lambda_{\text{ex}}}{\lambda_{\text{em}}}. \quad (2.31)$$

Wie in Formel 2.31 zu erkennen, hängt die durch Formel 2.27 beschriebene und durch ein Messsystem aufgezeichnete Fluoreszenzemission P_{Fl} somit von den gerätespezifischen Einflussgrößen Beleuchtungswinkel θ_i , Beleuchtungswellenlänge λ_{ex} sowie der Detektionswellenlänge λ_{em} ab.

Je nach Aufbau des Messsystems wird nur ein gewisser Anteil dieser abgestrahlten Lichtleistung durch den eingesetzten Detektor erfasst. Zur Beschreibung dieses Verhältnisses wird ein sogenannter Geometriefaktor eingeführt. Typischerweise wird dieser Geometriefaktor bestimmt durch den Abstrahlwinkel der Fluoreszenzemission, den durch den Detektor erfassten Raumwinkel sowie das durch das Messsystem zur Fluoreszenz angeregte Volumen. Der so beschriebene Geometriefaktor hängt damit sowohl von Eigenschaften der Probe als auch der Optik des Messsystems ab [45, 46]. Zur detaillierten Beschreibung aller Einflussgrößen auf das Fluoreszenzsignal wird der Geometriefaktor in der vorliegenden Arbeit aufgeteilt. Die Funktion $G_{\text{In}}(\theta_{\text{Det}})$ beschreibt die Apertur des Messsystems als Funktion des Betrachtungswinkels θ_{Det} . Die Funktion $G_{\text{Pr}}(\theta_{\text{Det}})$ beschreibt die winkelabhängige Abstrahlcharakteristik der fluoreszierenden Probe.

Neben diesen geometrischen Einflussgrößen, wird das durch den Detektor des Messsystems aufgezeichnete Signal U_d zusätzlich durch das spektrale Ansprechverhalten $S_{\text{In}}(\lambda_{\text{em}})$ des eingesetzten Detektors sowie der verwendeten Detektionsoptik bestimmt.

Durch Anwendung dieser Korrekturparameter auf Formel 2.31, kann das durch ein Messsystem aufgezeichnete Detektorsignal U_d beschrieben werden durch

$$U_d(d, \lambda_{\text{em}}, \theta_i, \theta_{\text{Det}}) = G_{\text{In}}(\theta_{\text{Det}}) G_{\text{Pr}}(\theta_{\text{Det}}) S_{\text{In}}(\lambda_{\text{em}}) P_{\text{Fl}}(d, \lambda_{\text{em}}, \theta_i). \quad (2.32)$$

In der Praxis zeichnen Fluoreszenzsensoren stets die emittierte Lichtleistung mit einer gewissen spektralen Bandbreite $\Delta\lambda_{\text{em}}$ auf. Das tatsächlich durch ein Messsystem aufgezeichnete Detektorsignal $U_{\Delta\lambda}$ wird somit beschrieben durch

$$U_{\Delta\lambda}(d, \theta_i, \theta_{\text{Det}}) = G_{\text{In}}(\theta_{\text{Det}}) G_{\text{Pr}}(\theta_{\text{Det}}) \int_{\lambda_l}^{\lambda_h} P_{\text{Fl}}(d, \lambda_{\text{em}}, \theta_i) S_{\text{In}}(\lambda_{\text{em}}) d\lambda, \quad (2.33)$$

wobei λ_l die kürzeste sowie λ_h die längste durch das Messsystem erfasste Wellenlänge beschreibt.

Je nach verwendetem Detektor kann das spektrale Ansprechverhalten $S_{\text{In}}(\lambda_{\text{em}})$ im detektierten Wellenlängenbereich zwischen λ_l und λ_h als konstant angenommen werden. Fluoreszenzspektrometer verfügen in der Regel über eine interne Funktion zur Korrektur der spektralen Abhängigkeit der Sensitivität des Detektors. Bei Annahme einer wellenlängenunabhängigen Sensitivität S_{In} vereinfacht sich Formel 2.33 zu

$$U_{\Delta\lambda}(d, \theta_i, \theta_{\text{Det}}) = G_{\text{In}}(\theta_{\text{Det}}) G_{\text{Pr}}(\theta_{\text{Det}}) S_{\text{In}} \int_{\lambda_l}^{\lambda_h} P_{\text{Fl}}(d, \lambda_{\text{em}}, \theta_i) d\lambda. \quad (2.34)$$

Wie durch Resch-Genger et al. beschrieben, ist die komplexeste Art zur Charakterisierung der Leistungsfähigkeit von Fluoreszenzmesssystemen, diejenige, bei der die Leistungsfähigkeit verschiedenen aufgebauter Sensorsysteme verglichen werden kann [47]. Als eine Möglichkeit zur geräteunabhängigen Beschreibung der Fluoreszenzemission dünner Schichten wird in der vorliegenden Arbeit die Normierung der Fluoreszenzemission der Proben auf die Emission eines Fluoreszenzstandards untersucht. Hierzu wird das Verhältnis zwischen dem Detektorsignal $U_{\text{D, Pr}}$ bei der Analyse der Probe und dem Detektorsignal $U_{\text{D, Std}}$ bei der Analyse des Standards bestimmt. Die so normierten Messwerte sind unabhängig von der zur Beleuchtung eingesetzten Lichtleistung P_0 sowie dem gerätespezifischen Geometriefaktor G_{In} . Dieses somit messsystemunabhängige Fluoreszenzsignal F_n wird beschrieben durch

$$F_n(d, \lambda_{\text{em}}, \theta_i, \theta_{\text{Det}}) = U_{\text{D, Pr}} / U_{\text{D, Std}}. \quad (2.35)$$

Bei Betrachtung der in Formel 2.32 beschriebenen Einflussfaktoren auf das Detektorsignal U_{D} ist zu erkennen, dass das normierte Fluoreszenzsignal F_n sowohl von der zur Fluoreszenzdetektion genutzten Wellenlänge λ_{em} als auch vom Beleuchtungswinkel θ_i sowie Betrachtungswinkel θ_{Det} abhängt. Zusätzlich ist zu beachten, dass wie in Formel 2.20 beschrieben, die Fluoreszenzemission optisch dünner Schichten proportional zum wellenlängenspezifischen Absorptionskoeffizient α_λ ist. Somit ist das durch Formel 2.35 beschriebene, messsystemunabhängige, normierte Fluoreszenzsignal F_n ausschließlich zum Vergleich von Fluoreszenzsignalen geeignet, die bei identischer Anregungswellenlänge λ_{ex} aufgezeichnet wurden.

Wie in Formel 2.4 beschrieben, ändert sich die optische Weglänge l innerhalb der Schicht als Funktion des Beleuchtungswinkels θ_i sowie der Brechzahl n_{Sch} der absorbierenden Schicht. Besitzen sowohl der Fluoreszenzstandard als auch die zu untersuchende Probe identische Brechzahlen, ist bei Auswertung von Formel 2.35 der Einfluss des Beleuchtungswinkels θ_i auf die optische Weglängen l innerhalb der Schicht bzw. des Standards identisch. Das messsystemunabhängige, normierte Fluoreszenzsignal F_n ist in diesem Fall unabhängig vom Beleuchtungswinkel θ_i .

2.2.6 Kalibrierung von Fluoreszenzmesssystemen

In der Praxis wird in der Regel eine gerätespezifische Kalibrierung durchgeführt. Unter der Bedingung, dass sich zwischen Messung und Kalibrierung weder die Eigenschaften der Beleuchtung noch der Beobachtungswinkel ändern, können die in Formel 2.33 beschriebenen systemspezifischen Eigenschaften zusammengefasst werden. Zusätzlich werden Kalibrierungen von Fluoreszenzmesssystemen in der Regel für jede zu detektierende Substanz separat erstellt. Unter Annahme eines konstanten Absorptionskoeffizienten α_λ sowie eines konstanten Fluoreszenzspektrums F_λ lässt sich Formel 2.34 weiter vereinfachen zu

$$U_{\Delta\lambda}(d) = kd, \quad (2.36)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor k den direkten Zusammenhang zwischen der Schichtdicke d und dem Detektorsignal $U_{\Delta\lambda}$ beschreibt. Dieser Proportionalitätsfaktor k muss für jede Kombination zwischen fluoreszierender Schicht und Fluoreszenzsensor separat bestimmt werden.

Zur Durchführung einer Kalibrierung werden in der Regel Schichten verschiedener Dicke d präpariert. Anschließend wird das bei der Analyse dieser Proben gemessene Detektorsignal $U_{\Delta\lambda}$ ausgewertet. Aus diesen Daten kann der Proportionalitätsfaktor k mit Hilfe einer linearen Regressionsanalyse zwischen den mittels einer geeigneten Referenzmethode bestimmten Schichtdicke d und dem jeweils aufgezeichneten Detektorsignal $U_{\Delta\lambda}$ bestimmt werden.

Zur Bewertung verschiedener Methoden zur Kalibrierung von Fluoreszenzmesssystemen wird in der vorliegenden Arbeit die Streuung der zur Kalibrierung genutzten Messwerte um die berechnete Regressionsgerade ausgewertet.

2.3 Innere Filtereffekte

Die spektrale Verteilung des emittierten Fluoreszenzlichts wird bei optisch dicken Schichten durch die Absorptionseigenschaften des fluoreszierenden Materials beeinflusst. Generell wird zwischen dem, als primären inneren Filtereffekt bezeichneten, Einfluss der Absorptionseigenschaften auf die Ausbreitung des Anregungslichts innerhalb der Schicht und dem, als sekundären inneren Filtereffekt bezeichneten, Einfluss der Absorptionseigenschaften auf das in der Schicht erzeugte Fluoreszenzlicht unterschieden [20, 34].

Ziel der nachfolgend beschriebenen Methode ist die Berechnung der spektralen Verteilung des emittierten Fluoreszenzlichts $P_{\lambda_{em}}(d, \lambda_{ex}, \lambda_{em})$ für verschiedene Schichtdicken d . Voraussetzung für die im Folgenden beschriebene Methode ist die Kenntnis des Absorptionsspektrums $\alpha(\lambda)$ sowie des unverfälschten Fluoreszenzspektrums $F(\lambda_{ex}, \lambda_{em})$ des Materials.

Zur Bestimmung des emittierten Fluoreszenzlichts wird die zu betrachtende Schicht als Summe infinitesimal dünner fluoreszierender Volumenelemente dx angesehen. Abbildung 2-7 zeigt das zur Herleitung der nachfolgenden Methodenbeschreibung angenommene Modell einer fluoreszierenden Schicht bei koaxialer Betrachtung. Zur Vereinfachung wird im Folgenden angenommen, dass lediglich Fluoreszenzlicht detektiert wird, welches senkrecht zur Grenzfläche zwischen Luft und Schicht emittiert wird.

Auf Grund des sogenannten primären inneren Filtereffekts variiert die innerhalb eines Volumenelements absorbierte Lichtleistung $dP_{abs}(x, \lambda)$ in Abhängigkeit dessen Position x innerhalb der Schicht.

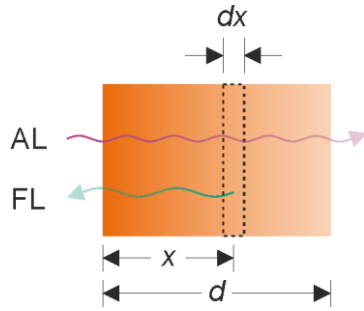


Abbildung 2-7: Modell zur Beschreibung der Ausbreitung von Anregungslicht (AL) sowie Fluoreszenzlicht (FL) innerhalb eines Mediums.

Die innerhalb einer Schicht der Dicke d absorbierten Lichtleistung $P_{\lambda\text{abs}}(d, \lambda_{\text{ex}})$ ergibt sich somit zu

$$P_{\lambda\text{abs}}(d, \lambda_{\text{ex}}) = \int_0^d dP_{\text{abs}}(x, \lambda_{\text{ex}}) dx. \quad (2.37)$$

Weiterhin wird die innerhalb der Schicht absorbierte Lichtleistung beschrieben durch die im Abschnitt 2.2.2 hergeleitete Formel 2.18. Unter Berücksichtigung der Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten kann Formel 2.18 dargestellt werden als

$$P_{\lambda\text{abs}}(d, \lambda) = P_0(1 - \exp(-\alpha(\lambda) d)). \quad (2.38)$$

Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, ist das emittierte Fluoreszenzlicht proportional dem Produkt aus der absorbierten Lichtleistung sowie dem Fluoreszenzspektrum. Somit ist die spektrale Verteilung des emittierten Fluoreszenzlichts $P_{\lambda\text{em}}(d, \lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{em}})$ gegeben durch

$$P_{\lambda\text{em},\text{I}}(d, \lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{em}}) \propto P_{\lambda\text{abs}}(d, \lambda_{\text{ex}}) F(\lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{em}}). \quad (2.39)$$

Unter Vernachlässigung der Absorption des emittierten Fluoreszenzlichts ergibt sich somit unter Anwendung von Formel 2.37

$$P_{\lambda\text{em},\text{I}}(d, \lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{em}}) \propto F(\lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{em}}) \int_0^d dP_{\text{abs}}(x, \lambda_{\text{ex}}) dx. \quad (2.40)$$

Formel 2.40 beschreibt somit die spektrale Verteilung des emittierten Fluoreszenzlichts $P_{\lambda\text{em},\text{I}}$ einer Schicht der Dicke d unter Berücksichtigung des primären inneren Filtereffekts.

Wie in Abbildung 2-7 dargestellt, legt das an einer Position x emittierte Fluoreszenzlicht zunächst die Strecke x innerhalb des absorbierenden Mediums zurück, bevor es aus der Schicht austritt. Zur Berücksichtigung der Reabsorption des emittierten Fluoreszenzlichts innerhalb des fluoreszierenden Mediums kann Formel 2.40 erweitert werden zu

$$P_{\lambda\text{em},\text{II}}(d, \lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{em}}) \propto \int_0^d dP_{\text{abs}}(x, \lambda_{\text{ex}}) F(\lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{em}}) e^{-\alpha(\lambda_{\text{em}})x} dx. \quad (2.41)$$

Formel 2.41 beschreibt somit die spektrale Verteilung des emittierten Fluoreszenzlichts $P_{\lambda\text{em},\text{II}}$ einer Schicht der Dicke d unter Berücksichtigung des primären und sekundären inneren Filtereffekts.

2.4 Laserscanner

Der nachfolgende Abschnitt fasst die Grundlagen zur Beschreibung der geometrischen Eigenschaften der in der Arbeit verwendeten Laserscanner zusammen. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Arten von Laserscannern eingesetzt. Im nachfolgenden Abschnitt 2.4.1 werden Galvanometerscanner erläutert. Anschließend werden in Abschnitt 2.4.2 grundlegende Informationen zu Polygonscannern dargestellt.

2.4.1 Galvanometerscanner

Schwingspiegel, die mittels eines Galvanometerantriebs verkippt werden, werden als Galvanometerscanner bezeichnet. Der Aufbau eines Galvanometerscanners ist in Abbildung 2-8 skizziert.

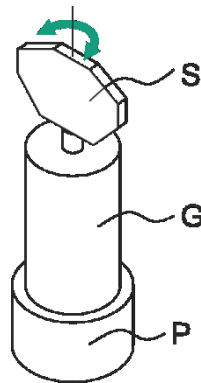


Abbildung 2-8: Aufbau eines Galvanometerscanners bestehend aus einem Schwingspiegel (S) und einem Galvanometerantrieb (G). Die Stellung des Spiegels kann über einen integrierten Positionssensor (P) ausgelesen werden.

Beim Galvanometerantrieb wird das Magnetfeld eines Permanentmagneten durch ein variables Magnetfeld einer Statorspule überlagert. Die Stärke des durch die Statorspule erzeugten Magnetfelds ist proportional zum durch die Statorspule fließenden Strom. Je nach eingestelltem Magnetfeld richtet sich der Rotor des Galvanometerantriebs aus. Somit kann die Stellung des auf der Rotorachse montierten Spiegels durch den Statorstrom eingestellt werden [48]. Bei den in der Arbeit verwendeten Galvanometerscannern wird als Rotor ein Permanentmagnet verwendet. Zur Regelung des Scanners kann die Rotor- bzw. Spiegelstellung mittels eines integrierten Positionssensors ausgelesen werden.

Beim Auftreffen des Strahls auf die Spiegeloberfläche wird dieser entsprechend dem Reflexionsgesetz abgelenkt. Dabei ist der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel. Der Zusammenhang zwischen der Änderung des Drehwinkels ϕ des Spiegels und der daraus resultierenden Änderung der Ausrichtung θ des auf die Spiegeloberfläche treffenden Strahls wird somit beschrieben durch

$$\theta = 2 \phi. \quad (2.42)$$

Zur Verkipfung des Strahlengangs in zwei Raumrichtungen werden in dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen Laborsystem zwei Galvanometerscanner kombiniert.

2.4.2 Polygonscanner

Scanner, die zur Ablenkung eines Lichtstrahls rotierende Polygonspiegel verwenden, werden als Polygonscannern bezeichnet. Die Skizze in Abbildung 2-9 zeigt das Prinzip eines solchen Scanner-systems.

Der Beleuchtungsstrahl B wird an der Oberfläche eines regelmäßigen Polygonspiegels abgelenkt. Bei der Rotation des Spiegels ändert sich die Ausrichtung der Spiegeloberfläche zum Beleuchtungsstrahl. Je nach Stellung des Polygons, also Ausrichtung der Spiegeloberfläche, wird der Beleuchtungsstrahl B in verschiedene Richtungen reflektiert. Die Eigenschaften eines Polygonscanners variieren in Abhängigkeit der Größe und der Flächenzahl des Polygons sowie der Ausrichtung und dem Durchmesser des Beleuchtungsstrahls B.

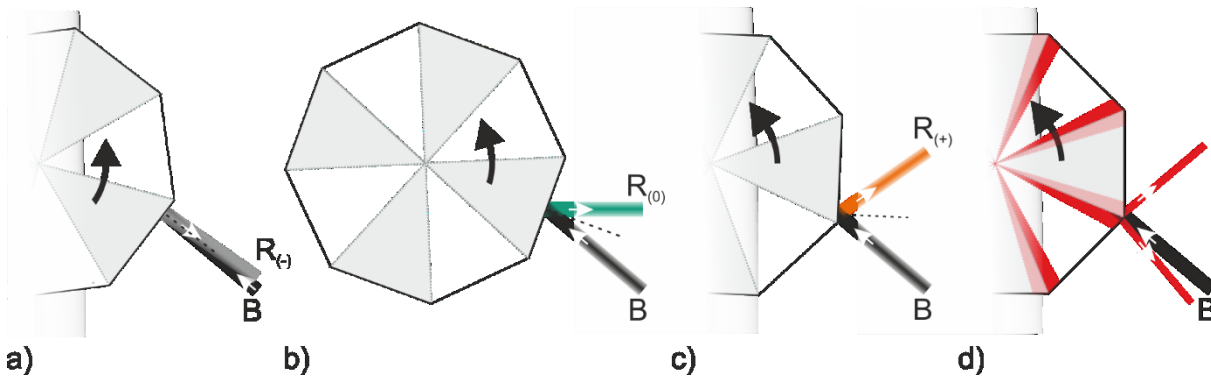


Abbildung 2-9: Skizze eines Polygonscanners mit $m = 8$ Spiegelflächen. Dargestellt ist die Spiegelstellung zur Reflexion des Mittenstrahls $R_{(0)}$ (b). Zusätzlich sind die Spiegelstellungen zur Reflexion der das Sichtfeld beschränkenden unteren (a) bzw. oberen (c) Randstrahlen $R_{(-)}$ bzw. $R_{(+)}$ dargestellt. An den Ecken zwischen den einzelnen Spiegelflächen trifft das Licht des Beleuchtungsstrahls B auf zwei Polygonseiten (d).

In dem in Abbildung 2-9 skizzierten Scannersystem wird das Polygon entgegen dem Uhrzeigersinn rotiert. Winkel und Auftreffpunkt des Beleuchtungsstrahls B wurden so gewählt, dass das Scannersystem über ein symmetrisches Sichtfeld verfügt. Des Weiteren ist das Scannersystem so konstruiert, dass der in der Symmetrieachse des Sichtfelds liegende sogenannte Mittenstrahl $R_{(0)}$ horizontal nach rechts reflektiert wird. Das Sichtfeld des Scannersystems wird durch die beiden Randstrahlen $R_{(+)}$ und $R_{(-)}$ beschränkt. Das Sichtfeld des in Abbildung 2-9 dargestellten Scannersystems beträgt $\theta = 70^\circ$. Der Abstand zwischen dem Beleuchtungsstrahl B und dem nach unten reflektierten Randstrahlen $R_{(-)}$ beträgt $\gamma = 5^\circ$.

Abbildung 2-10 zeigt die bemaßte Skizze eines regelmäßigen Polygons mit 8 Seiten.

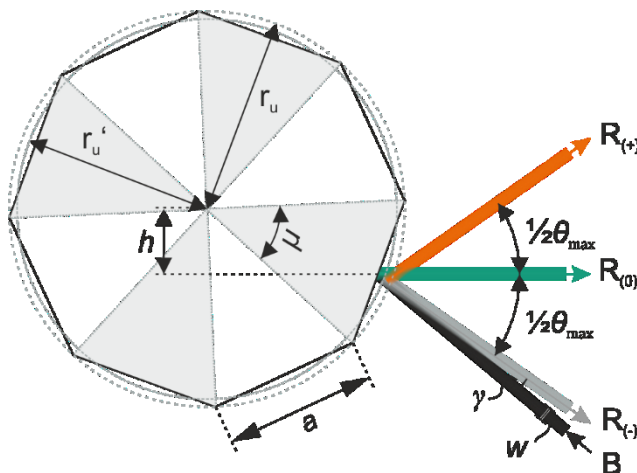


Abbildung 2-10: *Bemaßte Skizze eines regelmäßigen Polygons mit 8 Seiten.*

Die Orientierung des dargestellten Polygons ist so gewählt, dass die Reflexion des Beleuchtungsstrahls B an der Polygonoberfläche senkrecht nach rechts zeigt. Dieser senkrecht reflektierte Strahl wird als Mittenstrahl $R_{(0)}$ bezeichnet.

Zusätzlich zum Mittelstrahl $R_{(0)}$ zeigt die Skizze die reflektierten Strahlen $R_{(-)}$ und $R_{(+)}$. Die Polygonstellungen zur Reflexion dieser Strahlen sind in Abbildung 2-9 (a) und (c) dargestellt.

Der nachfolgende Abschnitt stellt die wichtigsten Zusammenhänge zur mathematischen Beschreibung der Eigenschaften von Polygonscannern dar. Bei einer gegebenen Anzahl m der Flächen eines Polygons, ergibt sich der Mittelpunktswinkel μ zu,

$$\mu = \frac{360^\circ}{m}. \quad (2.43)$$

Die Größe eines Polygons kann durch den Radius r_u des, das Polygon umschließenden, Umkreises beschrieben werden. Der Radius r_u ergibt sich aus der Anzahl m der Flächen sowie der Seitenlänge a der Spiegelflächen zu

$$r_u = \frac{a}{2} \frac{1}{\sin(180^\circ/m)}. \quad (2.44)$$

Der Winkel zwischen dem Beleuchtungsstrahl B und der Oberfläche eines Polygonspiegels variiert während dessen Rotation periodisch um den Mittelpunktswinkel μ . Analog zu Formel 2.42 ergibt sich somit ein theoretisch maximales Sichtfeld von

$$\theta_{\max, t} = 2 \mu. \quad (2.45)$$

In der Praxis besitzt der Beleuchtungsstrahl B jedoch einen nicht zu vernachlässigenden Durchmesser w . Wie Abbildung 2-9 (d) visualisiert, beleuchtet der Beleuchtungsstrahl B bei bestimmten Polygonstellungen gleichzeitig zwei Polygonseiten. Diese in der Skizze rot markierten Bereiche können je nach Anwendung nur eingeschränkt oder gar nicht genutzt werden. Der nutzbare Anteil η (engl. duty-cycle) der Kantenlänge a des Polygons wird beschrieben durch

$$\eta = 1 - \frac{w_p}{a}, \quad (2.46)$$

wobei w_p den Durchmesser des auf die geneigte Polygonseite projizierten Strahldurchmessers w beschreibt [48, 49]. Das ohne Beschneidung des Strahldurchmessers nutzbare Sichtfeld $\theta_{\max, p}$ eines Polygonscanners kann somit durch die Erweiterung des in Formel 2.45 beschriebenen theoretischen maximalen Sichtfelds beschrieben werden durch

$$\theta_{\max, p} = 2 \mu \eta \quad [48]. \quad (2.47)$$

Die Ausrichtung des Sichtfelds eines Scannersystems hängt im Wesentlichen vom Auftreffpunkt sowie der Neigung des Beleuchtungsstrahls B ab. Beiser et al. [48] definieren den Auftreffpunkt des Beleuchtungsstrahls über den vertikalen Abstand h zum Mittelpunkt des Polygons. Dieser Abstand h in Abhängigkeit des angestrebten Öffnungswinkels θ_{\max} des Sichtfelds sowie des Winkels γ zwischen dem unteren Randstrahl $R_{(-)}$ und dem Beleuchtungsstrahl ist gegeben durch

$$h = r_u' \sin\left(\gamma/2 + \theta_{\max}/4\right). \quad (2.48)$$

Der Radius r_u' beschreibt den mittleren Radius zwischen In- und Umkreis des Polygons und kann angenähert werden durch

$$r_u' = r_u \left(1 - 1/4 (\pi/m)^2\right). \quad (2.49)$$

Zur Herleitung des in Formel 2.48 genannten Zusammenhangs nimmt L. Beiser vereinfacht an, dass die Strahlen $R_{(+)}$, $R_{(0)}$, $R_{(-)}$ an einem gemeinsamen Punkt reflektiert werden. Wie in Abbildung 2-10 angedeutet, wandert der Auftreffpunkt des Beleuchtungsstrahls B durch die Bewegung des Polygonfläche während der Rotation jedoch leicht.

Weitere nützliche Hinweise zur Modellierung der Strahlengänge von Polygonscannern werden in den Publikationen von J. Klein [50] und Y. Li [51] gegeben.

2.5 Charakterisierung von Messsystemen

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von Methoden zur Charakterisierung bildgebender Systeme zur Fluoreszenzanalyse. Der nachfolgende Abschnitt gibt zunächst einen Überblick über grundlegende Verfahren zur Charakterisierung von Messsystemen für den Einsatz als Prüfmittel im industriellen Umfeld. Anschließend werden kurz die Begriffe Präzision, Qualitätsfähigkeitskenngrößen und Kalibrierung erläutert.

Die Ergebnisse der Arbeiten zur Charakterisierung bildgebender Fluoreszenzmesssysteme sind in Kapitel 5 zusammengefasst.

2.5.1 Nachweis der Prüfmittelfähigkeit

Laut DIN 1319-2 Grundlagen der Messtechnik ist ein Prüfmittel ein „Messmittel für Prüfungen“ [52]. Prüfung ist im ersten Teil der DIN 1319 definiert als „Feststellen inwieweit ein Prüfobjekt eine Forderung erfüllt“ [53].

Die in den nachfolgenden Abschnitt wiedergegebene Beschreibung der Grundlagen zum Nachweis der Prüfmittelfähigkeit sind, wenn nicht anders angegeben, dem durch Dietrich et al. [30] veröffentlichten Buch *Eignungsnachweis von Prüfprozessen* entnommen.

Es existiert keine Norm zur Beschreibung des Verfahrens zum Nachweis der Prüfmittelfähigkeit. In der Praxis existieren jedoch unterschiedliche Richtlinien zum Nachweis der Eignung bzw. der Fähigkeit eines Prüfprozesses. Die umfassendste und präziseste Vorgehensweise ist nach Dietrich et al. [30] im *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit* [54] (engl. *Guide to the expression of uncertainty in measurement*, kurz GUM) beschrieben. Dieser Leitfaden dient als Basis für vereinfachte und damit praxisrelevante Vorgehensweisen, die in verschiedenen Verbands- und Firmenrichtlinien beschrieben werden. Der heute am weitesten verbreite Leitfaden wurde Anfang der 90er Jahre von der Automotive Industry Action Group AIAG unter dem Titel *Measurement System Analysis* kurz MSA veröffentlicht.

Die einzelnen Verbands- und Firmenrichtlinien unterscheiden sich bei einzelnen Begriffsdefinitionen, der Berechnung der Kennwerte sowie der Festlegung der Grenzwerte. Alle Richtlinien gemein berücksichtigen jedoch die systematische Messabweichung sowie die Wiederhol- und Vergleichspräzision bei der Berechnung verschiedener Qualitätsfähigkeitskenngrößen. Zusätzlich fordern die meisten Verbands- und Firmenrichtlinien eine Bewertung der Linearität sowie Stabilität eines Messsystems.

2.5.2 Präzision

Laut dem internationalen Wörterbuch der Metrologie (engl. abgekürzt VIM) bezeichnet Präzision bzw. Messpräzision das „Ausmaß der Übereinstimmung von Anzeigen oder Messwerten, die durch wiederholte Messungen an denselben oder ähnlichen Objekten unter vorgegebenen Bedingungen erhalten wurden“ [55].

Als Wiederholpräzision (engl. repeatability) wird die Messpräzision unter Wiederholbedingungen bezeichnet. Diese Wiederholbedingungen beschreiben eine Menge von Bedingungen, die „[...] dasselbe Messverfahren, dieselben Bediener, dasselbe Messsystem, dieselben Betriebsbedingungen und denselben Ort und wiederholte Messungen an demselben Objekt oder an ähnlichen Objekten während eines kurzen Zeitintervalls umfassen“ [55].

Werden Messungen über ein längeres Zeitintervall, von verschiedenen Bedienern, mit unterschiedlichen Messsystemen sowie nach neuen Kalibrierungen am selben Ort mit demselben Messverfahren durchgeführt, werden diese laut dem internationalen Wörterbuch der Metrologie unter Vergleichbedingungen durchgeführt. Die sogenannten erweiterten Vergleichbedingungen umfassen wiederholte Messungen an demselben Objekt oder an ähnlichen Objekten, bei denen auch das

Messverfahren sowie der Ort der Messung variieren [55]. Die Messpräzision unter diesen Bedingungen wird als Vergleichspräzision (engl. intermediate precision) bzw. erweiterte Vergleichspräzision (engl. reproducibility) bezeichnet.

Zur quantitativen Beschreibung der Wiederholpräzision wird allgemein die Berechnung der Wiederholstandardabweichung bzw. des Wiederhol-Variationskoeffizienten vorgeschlagen [30, 54, 56]. Die Standardabweichung s_g einer Messwertreihe berechnet sich hierbei durch

$$s_g = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_g)^2}, \quad (2.50)$$

wobei n die Anzahl der berücksichtigten Messwerte x_i und \bar{x}_g den Mittelwert aller berücksichtigten Messwerte beschreiben [30, 57].

2.5.3 Qualitätsfähigkeitskenngrößen

Alle Verbands- und Firmenrichtlinien berechnen aus der systematischen Messabweichung sowie der Wiederhol- und Vergleichspräzision sogenannte Qualitätsfähigkeitskenngrößen. Zur Ermittlung der Kenngrößen werden allgemein drei Verfahren unterschieden [30]. Tabelle 2-2 zeigt die Übersicht der Verfahren zur Ermittlung von Qualitätsfähigkeitskenngrößen.

Tabelle 2-2: Übersicht typischer Verfahren zur Ermittlung von Qualitätsfähigkeitskenngrößen (nach [30]).

Bezeichnung	Zielsetzung	Kennwerte
Verfahren 1	Systematische Messabweichung, Wiederholpräzision	c_g , c_{gk} , t-test, Vertrauensbereich
Verfahren 2	Wiederhol-, Vergleichspräzision (mit Bedienereinfluss)	%GRR, ndc, Vertrauensbereich
Verfahren 3	Wiederholpräzision (ohne Bedienereinfluss)	%GRR, ndc, Vertrauensbereich

Der sogenannte c_g Wert wird aus der Wiederholpräzision berechnet. In der von der Robert Bosch GmbH veröffentlichten Firmenrichtlinie zum Nachweis der Fähigkeit von Mess- und Prüfprozessen [57] wird der c_g Wert berechnet durch

$$c_g = \frac{0,2 T}{6 s_g}, \quad (2.51)$$

wobei T die anwendungsspezifische zulässige Toleranz beschreibt. Diese Toleranz T beschreibt den zulässigen Spezifikationsbereich und ergibt sich aus der Differenz zwischen dem oberen Grenzwert (OGW) und dem unteren Grenzwert (UGW) zu

$$T = \text{OGW} - \text{UGW}. \quad (2.52)$$

Ein Messsystem wird als für eine Prüfaufgabe geeignet eingestuft, wenn die Bedingung $c_g \geq 1,33$ erfüllt ist [57].

Der sogenannte c_{gk} Wert berechnet sich aus der systematischen Messabweichung. Wie in Formel 2.51 beispielhaft gezeigt, erfolgt die Berechnung von Qualitätsfähigkeitskenngrößen in Bezug auf einen anwendungsspezifischen Spezifikationsbereich T . Der Nachweis der Prüfmittelfähigkeit erfolgt somit stets für eine spezielle Prüfaufgabe mit bekanntem Spezifikationsbereich T .

Eine gute Übersicht zur Berechnung weiterer Qualitätsfähigkeitskenngrößen wurde durch Dietrich et al. [30] veröffentlicht.

2.5.4 Kalibrierung

Im internationalen Wörterbuch der Metrologie ist Kalibrierung definiert als „Tätigkeit, die unter festgelegten Bedingungen in einem ersten Schritt eine Beziehung zwischen den durch Normale (engl. measurement standards) zur Verfügung gestellten Größenwerten mit ihren Messunsicherheiten und den entsprechenden Anzeigen mit ihren beigeordneten Messunsicherheiten herstellt und in einem zweiten Schritt diese Information verwendet, um eine Beziehung herzustellen, mit deren Hilfe ein Messergebnis aus einer Anzeige erhalten wird“ [55].

3

Stand der Technik

In diesem Kapitel wird der in Bezug auf die Zielsetzung der Arbeit bekannte Stand der Technik dargestellt. Im ersten Abschnitt 3.1 dieses Kapitels wird der Stand der Technik der Messtechnik zur industriellen Fluoreszenzanalyse wiedergegeben. Der Stand der Technik innerhalb der wissenschaftlichen Literatur zur quantitativen Schichtdickenmessung mittels Fluoreszenz wird anschließend in Abschnitt 3.2 beschrieben.

3.1 Messsysteme zur industriellen Fluoreszenzanalyse

Dieser Abschnitt gibt den Stand der Technik im Bereich der Messtechnik zur industriellen Fluoreszenzanalyse wieder, auf den die im Kapitel 4 zusammengefassten Ergebnisse aufbauen.

3.1.1 Kommerziell verfügbare Messsysteme

Wie bereits im Abschnitt Hintergrund und Ziele beschrieben, sind auf dem Markt seit Ende der 1990er Jahre im Wesentlichen zwei Systeme zur punktförmigen Detektion fluoreszierender Oberflächenschichten verfügbar [23, 24]. Das von der Firmen SITA Messtechnik GmbH angebotene Messsystem nutzt zur Fluoreszenzanregung eine Leuchtdiode bei einer Wellenlänge von 365 nm mit maximal 150 mW Lichtleistung [58]. Auf der Oberfläche emittiertes Fluoreszenzlicht wird koaxial detektiert und über einen Strahlteiler auf eine Fotodiode abgebildet. Der Arbeitsabstand zwischen der zu analysierenden Oberfläche und dem Sensorgehäuse beträgt ca. 4,5 mm [58]. Die Auswertelektronik des Messsystems ermöglicht die relative Auswertung der Fluoreszenzintensität in Bezug auf eine hinterlegte Referenzintensität. Ein direkt vergleichbares Punktmesssystem wird ebenfalls von der Firma BvL Oberflächentechnik GmbH angeboten.

Das von der Firma SITA Messtechnik GmbH angebotene Messsystem wird auch zur automatisierten Analyse größerer Bauteile angeboten. Hierzu wird der Sensor mit Hilfe einer Drei-Achs-Verfahreinheit über die Oberfläche geführt. Durch die notwendige Bewegung des gesamten Sensors in Kombination mit einer Abtastrate von 50 Hz [59] ist die Analyse großer Bauteile jedoch sehr zeitaufwendig und nur mit begrenzter lateraler Auflösung möglich. Auf Grund der geringen Schärfentiefe des Sensors können in der Praxis lediglich plane Bauteile analysiert werden, da der Abstand zwischen Sensor und Oberfläche ansonsten stets aufwändig nachgeführt werden muss.

Das zweite kommerziell verfügbare Messsystem wurde durch Bublitz et al. zur Detektion polyzyklischer Kohlenwasserstoffe im Wasser entwickelt [60]. Dieses Messsystem wurde Ende der 1990er Jahre zunächst durch die Firma Systekum GmbH und später durch die Firma Kienzle Prozessanalytik GmbH vertrieben. Das Punktmesssystem wurde bis Ende 2016 sowohl als Laborsystem sowie als Inline-System vertrieben. Seit der Übernahme der Technologie durch die Firma EMG Automation GmbH Ende 2016 [61] wird nur noch der Inline-Sensor als System zur Ölschichtdickenmessung vertrieben. Bei diesem Sensorsystem erfolgt die Fluoreszenzanregung mit einem speziell entwickelten UV-Microchip-Laser, der mit einer Wiederholfrequenz im Bereich von 10 kHz einzelne Laserpulse erzeugt [62, 63]. Je nach Ausführung wird Licht einer Wellenlänge von 266 nm

oder 355 nm zur Beleuchtung der Proben genutzt [64]. Diese Laserpulse werden über bis zu 20 m langen Lichtleitfasern zum eigentlichen Messkopf geleitet. Die mittlere Lichtleistung am Faserausgang beträgt typischerweise 250 μ W [64].

Zur Bestimmung der Schichtdicke schlagen Bublitz et al. die Möglichkeit einer sogenannten zeitintegrierenden Messung des Abklingverhaltens der Fluoreszenzsignale vor. Dieses von Bublitz et al. patentierte Auswerteverfahren [65], wertet das Verhältnis der von der Probe innerhalb von mindestens zwei Zeitfenstern abgestrahlten Fluoreszenzemission aus. Als Beispiel beschreiben Bublitz et al. die Messungen des zeitlichen Verhaltens der Fluoreszenzemission von Wasser, in welchem unterschiedliche Mengen Motoröl emulgiert wurden. In diesem Experiment nimmt die Fluoreszenzabklingzeit mit zunehmender Ölmenge zu. Bei Messung mit dem durch Bublitz et al. entwickelten System zeigt bereits reines Wasser bei Beleuchtung bei 375 nm eine schnell abklingende Fluoreszenzemission. Dieses schnell abfallende Signal entsteht zum einen durch die Ramanstreuung des Wassers sowie durch die Fluoreszenz der im Wasser vorhandenen gelösten organischen Substanzen [66, 67]. Das für die beschriebenen Messungen verwendete Motoröl zeigt eine im Vergleich zu dem bei reinem Wasser gemessenen Signal längere Fluoreszenzabklingzeit. Aus diesem Grund nimmt mit zunehmender Ölmenge auch die gemessene Abklingzeit der Emission des Öl-Wasser-Gemischs zu [66, 67]. Die für diese Auswertung notwendige Fluoreszenz des Matrix- bzw. Untergrundmaterials wird von Bublitz et al. beispielsweise auch bei ölfreiem Erdreich oder Sand gemessen [66, 67].

Zur Aufzeichnung der zeitabhängigen Fluoreszenzemission nutzen die durch Bublitz et al. entwickelten Systeme das Prinzip der Einzelphotonenzählung. Hierbei wird nicht die Amplitude des Fluoreszenzsignals ausgewertet. Stattdessen werden die Anzahl und der Zeitpunkt der Registrierung einzelner Fluoreszenzphotonen ausgewertet. Hierzu stellt die über eine hohe Anzahl von Anregungsimpulsen registrierte Photonenzahl im Verhältnis zu der Anzahl der Anregungspulse ein Maß für die Intensität dar [28]. Für das eingesetzte Prinzip der Einzelphotonenzählung mittels Photomultiplier werden typischerweise geringe Intensitäten am Detektor benötigt. Auf Grund der zur Auswertung notwendigen Mittelung über viele Laserpulse, beträgt die Dauer einer Messung je nach Sensitivität zwischen 1 s und 10 ms. In der Anwendung zur Messung von Ölschichten auf Blechen werden Messzeiten von 10 ms, sprich Samplingraten von 100 Hz erreicht [64].

Zur Messung von Stoffen in nicht fluoreszierenden Umgebungen, können die von Bublitz et al. entwickelten System anstatt des Verhältnisses der Fluoreszenzsignale innerhalb der vorgeschlagenen Zeitfenster auch die registrierte Photonenzahl als Maß für die Fluoreszenzintensität ausgeben.

Zur Analyse der Ölschichtdicke auf Blechbahnen wird der von Bublitz et al. entwickelte Fluoreszenzsensor in Kombination mit einer Traverse angeboten. Wie im Abschnitt Hintergrund und Ziele beschrieben, werden mit einem solchen traversierenden Sensorsystem große Teile des Bauteils nicht erfasst. Die Geschwindigkeit, mit der der Messkopf quer zur Vorschubrichtung bewegt wird, beträgt bei diesem System 0,5 m/s [64]. Bei einer Breite der Blechbahn von 2 m sowie einer Geschwindigkeit der Blechbahn von 2 m/s, beträgt der Abstand zweier aufeinanderfolgender Messpunkte an einer Querposition des Blechbands bis zu 16 m.

Neben den genannten Punktsensoren zur Fluoreszenzanalyse existieren verschiedenste Systeme zur Fluoreszenzbildgebung. Aus der Biologie sind leistungsstarke Fluoreszenzmikroskope bekannt, welche die orts aufgelöste Untersuchung der lokalen Verteilung von Fluorophoren

(z. B. in Zellen) ermöglichen. Das Sichtfeld dieser Mikroskope ist jedoch stets auf wenige Millimeter begrenzt.

Abbildung 3-1 zeigt das am Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM entwickelte Kamerasystem zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse. Mit diesem System können plane Oberflächen bei einer lateralen Auflösung von $20\text{ }\mu\text{m}$ analysiert werden [68]. Zur Anregung können verschiedene LED Module eingesetzt werden. Typischerweise werden zwei UV-LEDs mit einem Emissionsmaximum bei 365 nm zur Fluoreszenzanregung eingesetzt [68]. Zur selektiven Detektion des Fluoreszenzsignals wird innerhalb der Detektionsoptik ein Langpassfilter eingesetzt. Bei Nutzung einer Anregungswellenlänge von 365 nm wird ein Langpass eingesetzt, der für Licht bei Wellenlängen größer 405 nm durchlässig ist. Wellenlängen kleiner 405 nm werden unterdrückt. Das so gefilterte Fluoreszenzsignal wird mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet. Das Sichtfeld der Kameraoptik beträgt ca. 1 cm^2 . Zur Analyse größerer Proben können mehrere Bilder automatisch zu einem Gesamtbild zusammengefügt werden. Hierzu wird die Probe mittels eines Lineartischs unterhalb der Optikeinheit verschoben.

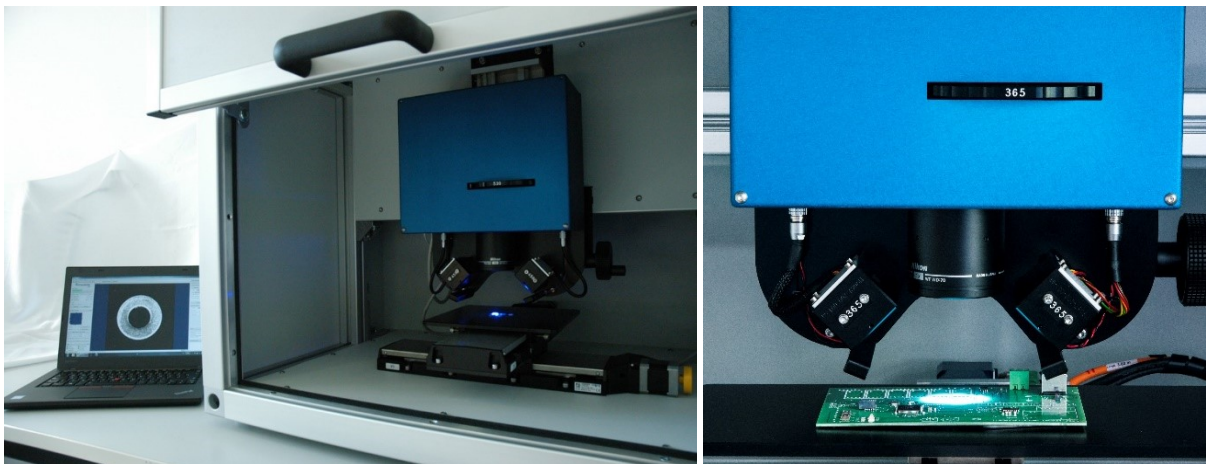


Abbildung 3-1: Am Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM entwickeltes Kamerasystem zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse. Das Messsystem ermöglicht die bildgebende Analyse planer Proben. [Fraunhofer IPM]

Auf Grund der zum Erreichen guter Nachweisgrenzen notwendigen großen Apertur besitzt das gezeigte Kamerasystem jedoch eine Schärfentiefe von unter einem Millimeter. Wie bei den beschriebenen automatisierten Punktsensoren gilt somit auch bei diesem System die Einschränkung, dass nur plane Objekte analysiert werden können.

Ein weiteres Fluoreszenzkamerasystem wird seit 2014 [69] von der tschechischen Firma Tech-Test, s.r.o angeboten. Das Sichtfeld dieses Handmessgeräts beträgt $20 \times 13,8\text{ mm}^2$. Auch bei diesem System werden UV-LEDs bei 365 nm Wellenlänge zur Fluoreszenzanregung eingesetzt. Je nach Stärke des Fluoreszenzsignals werden typische Belichtungszeiten zwischen 1 und 10 Sekunden angegeben [70]. Auf Grund des geringen Sichtfelds sowie der geringen Schärfentiefe ist auch dieses System nicht zur schnellen automatisierten Auswertung großer dreidimensionaler Bauteile geeignet.

3.1.2 Messsysteme zur Durchführung wissenschaftlicher Arbeiten

In der wissenschaftlichen Literatur werden verschiedene Fluoreszenzkamerasysteme für jeweils spezielle Anwendungen im industriellen Umfeld beschrieben.

Ein verbreitetes Anwendungsfeld der wissenschaftlichen Nutzung von bildgebenden Systemen zur Fluoreszenzanalyse ist deren Einsatz zur Analyse der Verteilung von Ölschichten in der Motorenentwicklung [71–76]. Eine gute Übersicht zum Stand der Technik in diesem Bereich ist in der Dissertation von S. Wigger zusammengefasst [72]. Wigger et al. veröffentlichten 2016 ein Fluoreszenzkamerasystem zur Analyse der Ölschichtdicke während Experimenten mit einem sogenannten Rotations-Reib-Verschleiß (RRV) Tribometer [77]. Die mit diesen RRV Tribometern durchgeführten Versuche dienen hauptsächlich der Bestimmung des Reibungskoeffizienten zwischen Kolbenring und der Zylinderlaufbuchse bei verschiedenen Gleitgeschwindigkeiten [77]. Wigger et al. nutzen das entwickelte Kamerasystems zur Messung der Ölschichtdicke innerhalb des Spalts zwischen Kolbenring und Zylinderlaufbuchse.

Das Sichtfeld des durch Wigger et al. publizierten Aufbaus beträgt wenige Quadratmillimeter. Generell sind für Experimente im Bereich Motorenentwicklung lediglich Systeme mit einem Sichtfeld im Bereich weniger Quadratzentimeter erforderlich. Auf Grund der starken Temperaturschwankungen innerhalb von Verbrennungsmotoren sowie zum Ausgleich schwankender Beleuchtungsintensitäten wurden in diesem Bereich verschiedene spezielle Kalibriermethoden entwickelt. Auf diese Kalibriermethoden, die stets eine Kombination verschiedener Fluoreszenzfarbstoffe zur Quantifizierung einsetzen, wird im nachfolgenden Abschnitt 3.2.1 eingegangen.

Zur Korrektur von Intensitätsschwankungen der Beleuchtung zur Fluoreszenzanregung positionieren Ingaki et al. ein fluoreszierendes Vinyl-Plättchen innerhalb des Sichtfelds des von ihnen 1997 publizierten Kamerasystems zur Messung der Ölverteilung innerhalb eines Motorkolbens [71]. Unter Annahme stabiler Fluoreszenzeigenschaften des verwendeten Vinyl-Plättchens hängt die Intensität des von diesem Plättchen emittierten Fluoreszenzlichts lediglich von der Intensität der Beleuchtung ab. Um Schwankungen der Intensität der zur Beleuchtung eingesetzten Xe-Blitzlampe auszugleichen, normieren Ingaki et al. die mit einer CCD-Kamera aufgezeichneten Fluoreszenzsignale jeweils auf das Signal im Bereich des Vinyl-Plättchens. In die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Systeme wird ebenfalls dauerstabiles Normal integriert. Neben der bekannten Nutzung zur Korrektur von Veränderungen der Sensorik wird dasselbe Normal in der vorliegenden Arbeit auch zum Transfer von Kalibrierdaten zwischen verschiedenen Messsystemen eingesetzt. Wie in den Ergebnissen in Abschnitt 6.6 dargestellt, ist diese in der vorliegenden Arbeit entwickelte, über den Stand der Technik weitergehende, Nutzung des Normals nur unter Berücksichtigung aller Einflussfaktoren auf das Fluoreszenzsignal möglich.

Ein Fluoreszenzkamerasystem mit Sichtfeld im Quadratmeterbereich wurde 2011 durch A. M. Lefcourt et al. publiziert [78]. Diese Veröffentlichung beschreibt ein portables UV-Fluoreszenz-Kamerasystem zur Überwachung von Reinigungsvorgängen in der Lebensmittelindustrie. Das beschriebene Kamerasystem visualisiert zur Überprüfung der Reinheit von Fertigungsanlagen die Autofluoreszenz von Lebensmittelresten auf nicht fluoreszierenden Untergründen. Das beschriebene System ermöglicht zwar eine orts aufgelöste Fluoreszenzbildgebung, bietet jedoch nicht die Möglichkeit einer quantitativen Auswertung der Reinheit der Oberfläche. Das System nutzt vier LEDs mit insgesamt 40 W optischer Leistung bei 405 nm Wellenlänge zur Fluoreszenzanregung. Hierdurch können bei Betrachtung einer Fläche von $0,5 \times 0,5 \text{ m}^2$ Beleuchtungsstärken von

160 W/m² erreicht werden. Diese Beleuchtungsstärke ist jedoch um mehrere Größenordnungen geringer als die Beleuchtungsstärken, die z. B. mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Laserscanner erreicht werden. Somit ist davon auszugehen, dass die Nachweisgrenze des beschriebenen Systems nicht zur Analyse dünner Ölschichten im industriellen Umfeld geeignet ist.

Dem Autor der vorliegenden Arbeit ist kein Fluoreszenzkamerasystem bekannt, dass die im Abschnitt Hintergrund und Ziele genannte Anforderung, der schnellen Fluoreszenzanalyse eines großen Sichtfelds bei gleichzeitig guter Nachweisgrenze erfüllt. Aus diesem Grund wurde innerhalb der vorliegenden Arbeit ein neuartiger Fluoreszenz-Laserscanner entwickelt.

Aus dem Bereich der Bioanalytik sind sensitive Laserscanner zur Fluoreszenzanalyse von z. B. sogenannten Biochips bekannt [79]. Hierbei wird der Erfolg chemischer Nachweisreaktionen auf den meist objektträgergroßen Trägern (den Chips) mit über eine Fluoreszenzanalyse ausgewertet. Das Sichtfeld dieser Systeme ist jedoch auf wenige Quadratzentimeter begrenzt. Zusätzlich sind diese Systeme lediglich für die Analyse in der Regel planer Proben ausgelegt.

Systeme zur großflächigen quantitativen Fluoreszenzanalyse werden nach Recherchen des Autors derzeit nur zur Ferndetektion von Ölfilmen auf der Meeresoberfläche eingesetzt [80, 81]. Ein an der Universität Oldenburg entwickeltes und durch die Firma Optimare Systems GmbH vertriebenes System, ermöglicht die Erkennung von Ölfilmen mit einer Schichtdicke von 0,1 µm bis 20 µm aus einer Flughöhe von 300 Metern [82]. Bei einer angenommenen Dichte der detektierten Schweröle von $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ ergibt sich bei einer Schichtdicke von 0,1 µm somit eine detektierbare Ölbelegung von 0,09 g/m² mit diesem System. Auf Grund der sehr teuren Komponenten, wie beispielsweise eines Excimer-Lasers, sowie der hohen Anzahl an Photomultipliern ist dieser Fluoreszenz-Laserscanner jedoch nur sehr eingeschränkt für den Inline-Einsatz während der Produktion geeignet.

3.2 Quantitative Schichtdickenmessung mittels Fluoreszenz

Dieser Abschnitt listet die wichtigsten wissenschaftlichen Arbeiten auf, an denen die in den Abschnitten 5 bis 7 genannten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit anknüpfen. Der nachfolgende Abschnitt ist thematisch in die Bereiche Kalibrierverfahren, Einfluss von Substratmaterial sowie Tropfengeometrie sowie Quantifizierung durch Auswertung der Reabsorption von Fluoreszenzlicht unterteilt.

3.2.1 Kalibrierverfahren

M. Oberhausen charakterisiert in seiner an der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Universität des Saarlandes durchgeführten und 2007 veröffentlichten Dissertation einen Fluoreszenzpunktsensor im Hinblick auf seine Eignung zur Messung dünner organischer Belegungen auf industriellen Oberflächen [28]. Die einzelnen Komponenten des von Oberhausen charakterisierten Messaufbaus wurde von der Firma Systekum GmbH zur Verfügung gestellt. Das Messsystem entspricht somit im Wesentlichen dem im Abschnitt 3.1 beschriebenen, durch Bublitz et al. entwickelten, Punktsensor zur zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung.

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze beschreibt Oberhausen in seiner Arbeit die Herstellung von Konzentrationsreihen von Öl in Isopropylalkohol. Diese Lösung wird mittels einer Pipette auf

einen Aluminiumspiegel aufgebracht. Nach einer Wartezeit von fünf Minuten wird davon ausgegangen, dass der gesamte Isopropylalkohol verdunstet ist und lediglich Öl auf der Oberfläche verbleibt. Durch Wiegen der Probe wird gravimetrisch die aufgetragene Ölmenge ermittelt. Die Ölbelegungen auf den mit dieser Methode beschichteten Proben sind im Bereich von 0,025 bis 0,1 g/m². Die Bestimmung der Nachweisgrenze erfolgt anschließend durch Messung der Fluoreszenzintensität sowie Abklingzeit an 36 Punkten, wobei die Größe des Messflecks 70 mm² beträgt. Die so erzeugten Kalibrierkurven zeigen eine deutliche Streuung der an verschiedenen Positionen auf einer Probe gemessenen Messwerte. Oberhausen begründet diese mit der ungleichmäßigen lokalen Verteilung des Öls auf der Oberfläche. Diese kann auf Grund der Größe des Messflecks sowie der manuellen Messung an verschiedenen Stellen mit dem durch Oberhausen verwendeten System nicht aufgelöst werden.

Auch J. Trockel beschreibt 2010 in ihrer an der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen veröffentlichten Dissertation die Möglichkeiten der Bestimmung dünner Ölschichten auf Stahloberflächen mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie [29]. Hierzu führt Trockel Messungen mit einem Fluoreszenzspektrometer sowie mit dem Prototyp eines Prozessfluorometers eines Messgeräteherstellers durch.

Zur Probenpräparation beschichtet Trockel Stahlbleche mit einem fusselfreien Papiertuch. Im Anschluss an den Ölauftrag wird ebenfalls mit einem Papiertuch solange vorsichtig Öl von dem Stahlblech genommen, bis das gewünschte Ölgewicht erreicht ist. Die so aufgetragene Ölmenge wird mit einer Feinwaage bestimmt. Um durch die Probenpräparation verursachte Inhomogenitäten auszugleichen, wird das Fluoreszenzsignal an neun verschiedenen Positionen gemessen und daraus der Mittelwert berechnet. Die Ölbelegungen auf den mit dieser Methode beschichteten Blechen sind im Bereich von 0,5 bis 2,5 g/m². Trockel nutzt für die Proben industrielle Stahlbleche mit verschiedenen Oberflächen. Des Weiteren führt Trockel Experimente zum Einfluss von Öltröpfchen auf das Fluoreszenzsignal durch. Hierzu werden zunächst in eine Folie Löcher von ca. 6 mm Durchmesser gestanzt. Anschließend wird mit aufgelegter Folie Öl auf Stahlbleche aufgetragen, wodurch Inhomogenitäten in Form von abwechselnd beölten und nicht beölten Bereichen simuliert werden sollen.

Zur Kalibrierung des in Abschnitt 3.1.2 exemplarisch erläuterten Kamerasystems zur Ölschichtdickenmessung nutzt Wigger Präzisionsfolien bekannter Dicke [72]. Durch die Positionierung dieser Aluminiumfolien zwischen dem Untergrundmaterial und einem Deckglas erzeugt Wigger Schichtdicken im Bereich von 20 µm bis 100 µm. Zur Präparation dünnerer Schichten erzeugt Wigger Keilformen. Hierzu legt er das Deckglas auf einer Seite direkt auf das Untergrundmaterial auf. Auf der anderen Seite unterlegt er das Deckglas mit Folien von einer Dicke von 5 bzw. 10 µm. Wigger führt jedoch keine Referenzmessung zur Überprüfung der Dicke der auf diese Weise erzeugten Schichten durch.

Doraciak et al. nutzen die Methode der Tauchbeschichtung (engl. dip coating) zur Herstellung unterschiedlicher Ölbelegungen [13]. Hierbei wird die zu beschichtende Probe in die Beschichtungslösung getaucht und anschließend aus dieser wieder herausgezogen. Die Beschichtungslösung besteht hierbei aus einem Gemisch von Öl und Lösemittel. Doraciak et al. präparieren auf diese Weise Ölschichten mit einer mittleren Schichtdicke im Bereich von 100 nm bis 3 µm. Als Substratmaterial nutzen Doraciak et al. Bleche aus gehärtetem Stahl mit einer Größe von 70 x 30 mm². Als Referenzmethode zur Messung der mittleren Schichtdicke bestimmen Doraciak et al. auf jeder Probe an 39 gleichmäßig verteilten Positionen die Schichtdicke mittels

reflektometrischer Dünnschichtmessung. Generell ist zu beachten, dass beim Tauchbeschichten in der Regel beide Seiten der Probe beschichtet werden.

Brunner et al. [83] nutzen zur Herstellung definierter Schichten zur Kalibrierung von Fluoreszenzmesssystemen das Verfahren der Rotationsbeschichtung mittels Lackschleuder (eng. spin coating). Hierbei wird ein Tropfen Polymerlösung mittig auf den zu beschichteten Glasobjektträger aufgebracht. Nach dem Auftrag des Polymers wird durch die schnelle Rotation des Objektträgers eine dünne Polymerschicht auf dessen Oberfläche erzeugt. Homogenität und Dicke der so erzeugten Schichten werden durch Brunner et al. mittels eines Rasterkraftmikroskops (engl. atomic force microscope, AFM) bestimmt. Verschiedene Proben werden durch Variation der Farbstoffkonzentration bei immer gleicher Schichtdicke des Polymers erzeugt. Eine Nutzung dieser Methode zur Herstellung von Ölschichten ist nach Recherchen des Autors nicht bekannt.

Bublitz et al. [62] erwähnen in einem Beitrag zu den ZVO Oberflächentagen 2008 die Kalibrierung eines Fluoreszenzsensors zur Messung von Korrosionsschutzschichten durch die Charakterisierung von Referenzproben mittels eines thermischen Behandlungsverfahrens zur Bestimmung des absoluten Gehalts an organischem Kohlenstoff (engl. total organic carbon, TOC).

Nach Recherchen des Autors existieren keine Publikationen, die die in den Abschnitten 6.4 und 6.2 beschriebenen Kalibrierverfahren durch Drucken definierter Ölschichten sowie durch Auswertung der IR-Absorption beschreiben. Auch ist keine Arbeit bekannt, die verschiedene Kalibrierverfahren systematisch vergleicht und für verschiedene Anwendungsszenarien bewertet. Diese Bewertung wird in der vorliegenden Arbeit im Abschnitt 6.7 vorgenommen.

3.2.2 Einfluss von Substratmaterial sowie Tropfengeometrie

Oberhausen beschreibt in seiner 2007 veröffentlichten Dissertation verschiedene Einflussfaktoren auf das durch das Messsystem detektierte Untergrund- bzw. Fluoreszenzsignal [28]. In seiner Arbeit untersucht er den Einfluss der Neigung des Sensorkopfs bei der Analyse von spiegelnden bzw. diffusen Oberflächen. Als spiegelnde Oberfläche nutzt er einen planpolierten, galvanisch vernickelt und vergoldeten Aluminiumspiegel. Als diffuse Oberfläche nutzt er einen sandgestrahlten Aluminiumkörper, der galvanisch vernickelt und vergoldet wurde. Zusätzlich untersucht er den Einfluss der Schleifrichtung einer geschliffenen Stahlprobe auf das detektierte Signal. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass das detektierte Signal sowohl von Lage- und Orientierungsänderungen des Prüfkopfes als auch von dessen Abstand und Winkel zur Probenoberfläche abhängt. Oberhausen schlägt jedoch kein physikalisches Modell zur Erklärung dieser Einflussgrößen vor.

Auch Trockel beschreibt in ihrer 2010 veröffentlichten Dissertation Experimente zum Einfluss der Stahlsorte auf das Fluoreszenzsignal von Ölschichten [29]. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen, dass die unterschiedliche Texturierung der Oberfläche von Stahl verschiedener Hersteller einen dominierenden Einfluss auf das detektierte Fluoreszenzsignal hat. Die durch Trockel veröffentlichten Ergebnisse zeigen je nach Stahlsorte eine Variation des Fluoreszenzsignals um einen Faktor drei. Des Weiteren stellt Trockel fest, dass die Stärke der Fluoreszenzemission als Funktion der Ölbelegung bei Schichten in Form von Öltröpfchen gegenüber homogenen Schichten um etwa 10 % erhöht ist. Somit kommt auch diese Arbeit zu dem Schluss, dass stets eine Kalibration des Öls in Kombination mit der verwendeten Stahlsorte notwendig ist. Trockel beschreibt die Ursachen dieser Abhängigkeit vom Untergrund jedoch nicht mit einem physikalischen Modell.

Der Einfluss des Substratmaterials auf das Fluoreszenzsignal wird auch im Bereich der klassischen Fluoreszenzspektroskopie beschrieben. Schon 1983 schlagen Vermorken et al. die Beschichtung von Küvetten mit Aluminium zur Erhöhung des Signals im Spektrometer vor [84]. Hierzu beschichten sie zwei Seiten der Küvette. An einer der beschichteten Seiten wird das Anregungslicht, an der rechtwinklig dazu angeordneten Seite das Fluoreszenzlicht reflektiert. In Experimenten bestimmen sie eine Zunahme des detektierten Signals um den Faktor 2,6 bei Nutzung einer solchen beschichteten Küvette im Vergleich zu einer Standard-Küvette mit vier transparenten Seiten. Le Moal et al. schlagen 2007 die Nutzung reflektierender Objektträger zur sensitiven Fluoreszenzmikroskopie vor [27]. In Experimenten beschreiben sie eine Zunahme der Fluoreszenzemission farbstoffmarkierter Zellen um bis zu Faktor vier.

Der Einfluss der optischen Eigenschaften des Hintergrundmaterials auf das Fluoreszenzsignal ist auch aus dem Bereich der bereits in Abschnitt 3.1 erwähnten Anwendung, der bildgebenden Fluoreszenzanalyse zur Ölschichtdickenmessung in der Motorenentwicklung, bekannt. In Publikationen aus diesem Bereich wird in der Regel vorgeschlagen, die Kalibrierung der Sensoren direkt mit dem entsprechenden Untergrundmaterial durchzuführen [71–77].

Dem Autor ist jedoch keine Publikation bekannt, die systematisch die Ursachen für den in den beschriebenen Publikationen beobachteten Einfluss des Substratmaterials analysiert. Zum Verständnis der optischen Effekte, die das von einer realen Probe emittierte Fluoreszenzsignal beeinflussen, wurden in der vorliegenden Arbeit umfangreiche Simulationen der Lichtausbreitung innerhalb fluoreszierender Schichten durchgeführt. Neben dem Einfluss des Substratmaterials wird hierbei erstmals auch auf den Einfluss der durch den Kontaktwinkel beschriebenen Geometrie fluoreszierender Tropfen eingegangen. Die Ergebnisse dieser Simulationen sowie deren experimentellen Validierung sind in den Abschnitten 7.1 bis 7.4 dargestellt.

3.2.3 Quantifizierung durch Auswertung der Reabsorption von Fluoreszenzlicht

Der Effekt der Reabsorption von Fluoreszenzstrahlung durch das fluoreszierende Medium selbst ist in der Literatur allgemein als sekundärer innerer Filtereffekt bekannt. Die meisten Publikationen zu diesem Effekt beschreiben Methoden zur Korrektur des Einflusses der Reabsorption auf die Intensität des abgestrahlten Fluoreszenzlichts [26, 85–87]. Diese Veröffentlichungen betrachten lediglich den Einfluss der Reabsorption auf die Gesamtintensität der Fluoreszenzemission.

Dem Autor sind lediglich zwei Publikationen durch Fujieda et al. bekannt, die die Änderung des Fluoreszenzspektrums durch den inneren Filtereffekt zum Aufbau eines Positionssensors vorschlagen [88, 89]. Eine Nutzung dieses Effekts zur Schichtdickenmessung sowie eine Methode zur spektral aufgelösten Berechnung von Fluoreszenzspektren unter Berücksichtigung der inneren Filtereffekte wurden nach Recherchen des Autors bisher noch nicht veröffentlicht.

Bei Vorhandensein eines Gemischs aus verschiedenen Substanzen kann das von einem Medium emittierte Fluoreszenzlicht auch durch eine andere im Gemisch vorliegende Substanz absorbiert werden. Dieser Effekt wird in wissenschaftlichen Veröffentlichung gezielt zur Messung verschiedener Größen eingesetzt.

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, ist das emittierte Fluoreszenzsignal direkt proportional zur Intensität des Anregungslichts. Räumliche sowie zeitliche Schwankungen der Beleuchtungsintensität führen somit zu Messunsicherheiten bei der Auswertung der Fluoreszenzintensität z. B. als Maß für die Schichtdicke. Zur Vermeidung dieses Einflusses der Beleuchtungsintensität schlagen Coppeta et al. ebenfalls die Verwendung zweier unterschiedlicher Farbstoffe vor [90]. Die in der Veröffentlichung genannte Anwendung ist die Messung des pH-Werts durch Auswertung der Fluoreszenzinformation. Coppeta et al. nutzen einen Farbstoff, dessen Fluoreszenzeigenschaften eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung zeigt, sowie einen Farbstoff mit geringer pH-Wert Abhängigkeit. Vereinfacht dargestellt, enthält die Fluoreszenzemission des ersten Farbstoffs die Information über den pH-Wert der Umgebung. Der zweite Farbstoff enthält die Information zur Beleuchtungsintensität. Somit können Schwankungen der Beleuchtungsintensität durch die Normierung der Emission des ersten Farbstoffs auf die Emission des zweiten Farbstoffs korrigiert werden. Generell ist zu beachten, dass diese Methode der Auswertung immer dann angewendet werden kann, wenn beide Farbstoffe signifikant unterschiedliche Abhängigkeiten von der zu messenden Größe zeigen. Zur vollständigen physikalischen Beschreibung der Fluoreszenzemissionen beider Farbstoffe muss besonders der spektrale Überlapp des Emissionsspektrums des ersten Farbstoffs mit dem Absorptionsspektrum des zweiten Farbstoffs beachtet werden. Hierdurch wird ein Teil des vom ersten Farbstoff abgestrahlten Fluoreszenzlichts durch den zweiten Farbstoff reabsorbiert [31, 90, 91]. Neben der Messung des pH-Werts nutzen Coppeta et al. sowie Sakakibara et al. [91] die beschriebene Methode auch zur Analyse von Temperaturverteilungen. Hidrov et al. wenden dieselbe Methode schließlich zur Messung der Dicke von Ölschichten bei inhomogener Beleuchtung an [31, 92].

Auch Thirouard schlägt in seiner 2001 veröffentlichten Dissertation die Beimischung zweier unterschiedlicher Farbstoffe in das zu detektierende Motoröl vor [75]. Wie in Abschnitt 2.1 Grundlagen der Fluoreszenz beschrieben, nimmt die von einem Material emittierte Fluoreszenzintensität mit steigender Temperatur ab. Durch die Mischung zweier Farbstoffe mit signifikant unterschiedlichem Temperaturverhalten sowie der geschickten Auswahl der Detektionswellenlänge gelingt es Thirouard den Signalabfall bei 150 °C Schichttemperatur auf 85 % des bei Raumtemperatur gemessenen Signals zu reduzieren. Wigger, der die von Thirouard entwickelte Methode in seiner 2014 veröffentlichten Arbeit anwendet, ermittelt bei Nutzung des selben Farbstoffgemischs ein Signalabfall auf 93 % bei Erhöhung der Schichttemperatur von Raumtemperatur auf 140 °C [72].

Die vorliegende Arbeit adressiert die Anwendung der Messung dünner Ölschichten auf industriellen Bauteilen vor deren Weiterverarbeitung. Um potenzielle Einflüsse von Fluoreszenzfarbstoffen auf spätere Prozessschritte, wie beispielsweise einer Verklebung, auszuschließen und um Mehrkosten für Farbstoffe zu vermeiden, wird in der vorliegenden Arbeit die Nutzung von Farbstoffen zur Quantifizierung von Schichtdicken ausgeschlossen.

Über den Stand der Wissenschaft herausgehend, wird in Abschnitt 2.3 der vorliegenden Arbeit eine Methode zur Berechnung kompletter Fluoreszenzspektren unter Berücksichtigung von Reabsorptionseffekten vorgestellt und in Abschnitt 7.7 experimentell validiert. Basierend auf diesen Ergebnissen wird in Abschnitt 7.7.4 ein neuartiges Verfahren zur Schichtdickenmessung durch Auswertung der Reabsorption innerhalb des fluoreszierenden Mediums selbst vorgestellt.

4 Entwicklung eines bildgebenden Fluoreszenz-messsystems

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erforschung neuer Möglichkeiten zur quantitativen bildgebenden Bestimmung dünner Schichten auf industriellen Bauteilen. Wie im Abschnitt Hintergrund und Ziele beschrieben, ergeben sich hierdurch verschiedene Anforderungen an das Messsystem. Einerseits ist zur Detektion dünner, schwach fluoreszierender Schichten eine gute Nachweisgrenze erforderlich, andererseits ist ein Messsystem nur dann im industriellen Umfeld einsetzbar, wenn Messzeiten im Bereich weniger Sekunden erreicht werden. Für die in der vorliegenden Arbeit adressierte Anwendung ist zusätzlich ein Sichtfeld im Bereich mehrerer Hundert Quadratzentimeter bei gleichzeitig guter Schärfentiefe zur Analyse dreidimensionaler Bauteile erforderlich.

Wie durch die Formeln 2.20 und 2.23 beschrieben, ist die Leistung des emittierten Fluoreszenzlichts direkt proportional zur Leistung des Anregungslichts. Zum Erreichen einer guten Nachweisgrenze ist somit neben einer großen Detektionsapertur auch eine hohe Lichtleistung der Beleuchtung vorteilhaft. Durch die Möglichkeit der kollimierten Strahlausbreitung können durch Nutzung von Laserlicht hohe Bestrahlungsstärken über größere Entfernungen erreicht werden. Somit bieten sich Laser als Lichtquellen zur flexiblen Beleuchtung dreidimensional geformter Bauteile an. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit ein Laserscanner zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse entwickelt.

In Abschnitt 4.1 wird zunächst das entwickelte Laborsystem zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse beschrieben. In Abschnitt 4.2 wird anschließend die Inline-Version der entwickelten Technologie dargestellt.

4.1 2D Laserscanner zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse

Abbildung 4-1 veranschaulicht das Konzept des entwickelten Laborsystems zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse. Zur Unterdrückung von Umgebungslicht sowie zur Lasersicherheit werden die zu analysierenden Proben in eine Probenkammer (B) eingelegt. Da die Fluoreszenzemission der zu detektierenden Prozesshilfsstoffe typischerweise im blauen bis grünen Spektralbereich stattfindet, werden zur Einhausung der Probenkammer orangene Laserschutzscheiben verwendet. Zur Lasersicherheit verfügt das Messsystem über einen Sicherheitskreis, der den Laser ausschaltet, sobald die Probenkammer geöffnet wird.

Oberhalb der Probenkammer befindet sich die Optikeinheit (A). Zur Auswahl des innerhalb der Probenkammer zu analysierenden Bereichs ist unterhalb der Optikeinheit eine Kamera installiert. Das durch die Kamera aufgezeichnete Bild vom Inhalt der Probenkammer ermöglicht dem Nutzer die einfache Auswahl des zu analysierenden Bereichs innerhalb der Probenkammer.

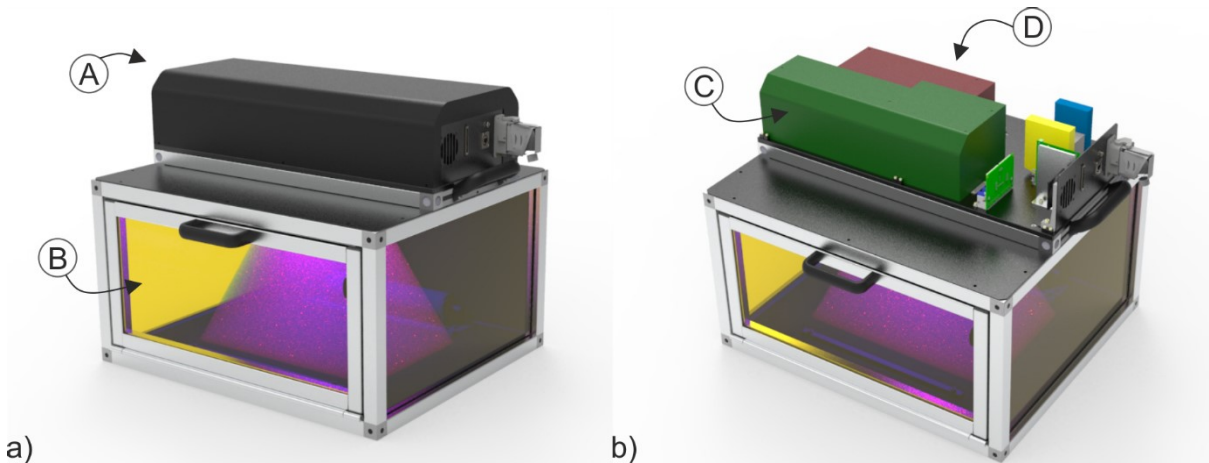


Abbildung 4-1: Prinzip des entwickelten Sensorkonzepts. Wie in der linken Ansicht (a) dargestellt, besteht das Messsystem im Wesentlichen aus einer Optikeinheit (A), die oberhalb einer Probenkammer (B) installiert ist. Die rechte Ansicht (b) zeigt das System bei geöffneter Optikeinheit. Zur einfachen Justierbarkeit sind die Anregungs- und Scanoptik (C) sowie die Detektionsoptik (D) durch separate Hauben abgetrennt. Der durch den Laserscanner innerhalb der Probenkammer erfasste Bereich ist schematisch violett dargestellt.

Zur Analyse der in die Probenkammer eingelegten Bauteile werden diese mit dem in der Optikeinheit integrierten Scannerspiegeln abgerastert. Während der Messung wird zusätzlich zum Fluoreszenzbild ein deckungsgleiches Streulichtbild aufgenommen. Hierzu wird mit einem separaten Detektor zusätzlich zum Fluoreszenzsignal ein Teil des an der Bauteiloberfläche gestreuten Anregungslichts aufgezeichnet. Abbildung 4-2 zeigt beispielhaft die während einer Messung aufgenommenen Bilder eines stark verunreinigten Frästeils.

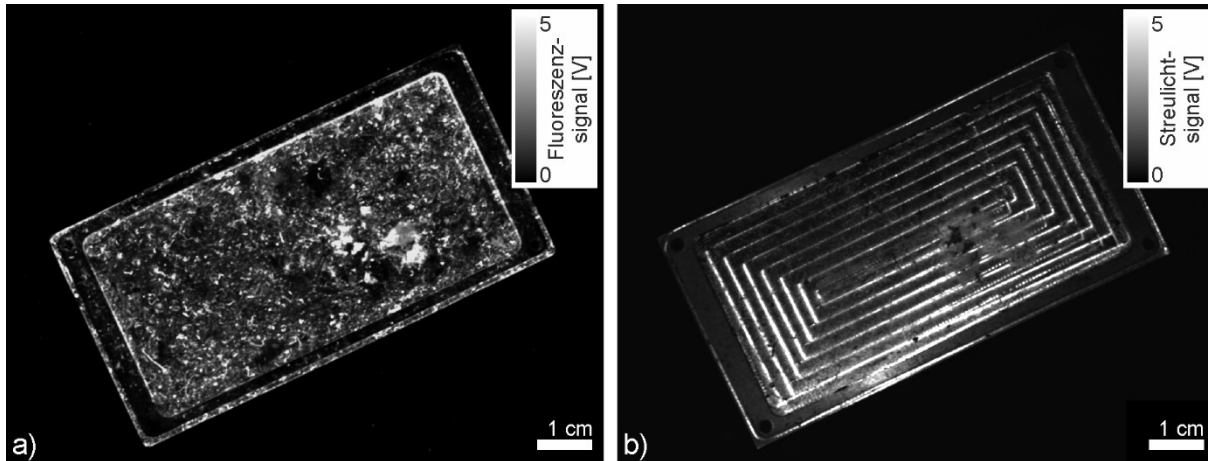


Abbildung 4-2: Während der Messung wird zusätzlich zum Fluoreszenzbild (a) ein deckungsgleiches Streulichtbild aufgenommen. Im Fluoreszenzbild (a) sind die unterschiedlich stark verunreinigten Bereiche auf dem Bauteil kontrastreich zu erkennen. Im Streulichtbild (b) ist die Frässtruktur der Oberfläche deutlich sichtbar.

Wie in Abbildung 4-2 zu erkennen, sind im Fluoreszenzbild die unterschiedlich stark verunreinigten Bereiche auf dem Bauteil kontrastreich zu erkennen. Die Frässtruktur der Oberfläche wird im Fluoreszenzbild unterdrückt. Im Streulichtbild sind die Verunreinigungen nur schwach zu erkennen, die Frässtruktur auf der Oberfläche ist deutlich sichtbar.

Der Aufbau innerhalb der Optikeinheit wird im nachfolgenden Abschnitt 4.1.1 detailliert beschrieben. Wie im CAD-Modell² in Abbildung 4-1(b) dargestellt, sind Anregungs- und Scanoptik (C) sowie Detektionsoptik (D) durch separate Hauben abgetrennt. Neben sämtlichen Optikkomponenten umfasst die Optikeinheit auch einen Großteil der Steuerelektronik. Das im Messsystem umgesetzte Elektronikkonzept wird in Abschnitt 4.1.2 beschrieben.

Abbildung 4-3 zeigt ein im Zuge der vorliegenden Arbeit aufgebautes Messsystem zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse industrieller Bauteile. Wie auf dem Foto zu erkennen, umfasst das entwickelte Sensorkonzept neben der Probenkammer (B) mit Optikeinheit (A) zusätzlich ein Netzteil (C) sowie einen PC (D) zur Steuerung des Messsystems.

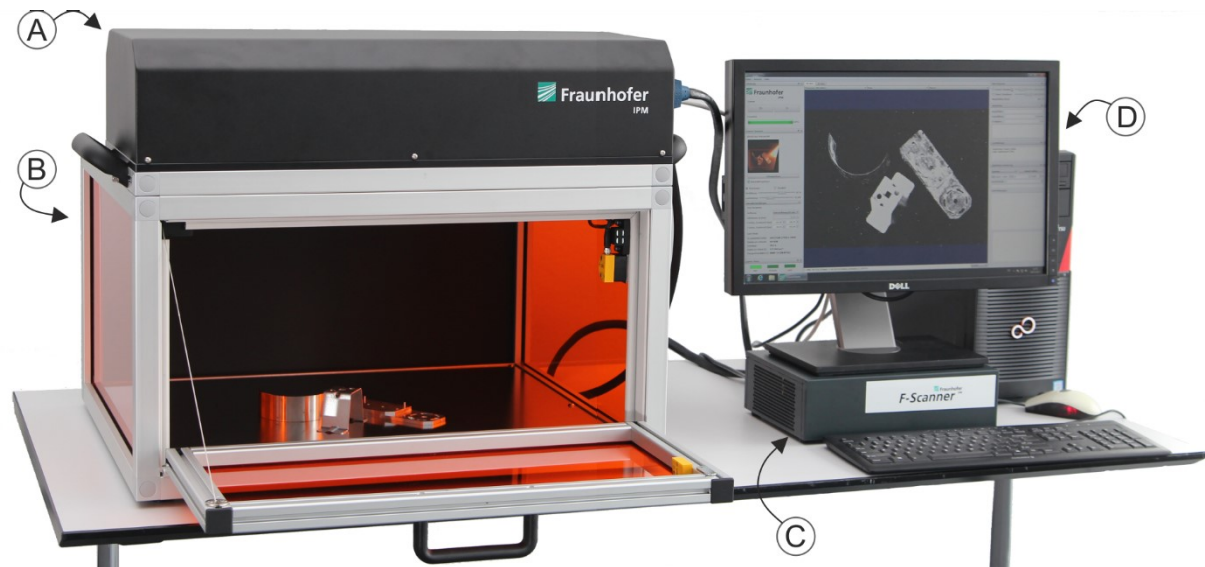


Abbildung 4-3: Foto eines im Zuge der vorliegenden Arbeit aufgebauten Messsystems zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse industrieller Bauteile. Das Messsystem besteht aus einer Optikeinheit (A), einer Probenkammer (B), einem Netzteil (C) sowie einem PC (D).

Die Optikeinheit ist so aufgebaut, dass diese mittels zweier Rändelschrauben flexibel auf verschiedenen Probenkammern installiert werden kann. Abbildung 4-4 zeigt beispielhaft die Installation der Optikeinheit auf einer externen Halterung zur Analyse der Korrosionsschutzbeölung von Automobil-B-Säulen aus höherfestem Stahl. Die Optikeinheit wurde hierzu in einer Höhe von 1,2 m oberhalb der Probe installiert. Hierdurch konnte ein Sichtfeld von ca. 90 x 90 cm² erreicht werden. Zur Analyse der B-Säulen mit einer Größe von ca. 1,3 x 0,4 m² wurden jeweils zwei Einzelmessungen zusammengesetzt. Beispielhafte Analyseergebnisse sind in Abbildung 4-4(b) dargestellt.

² Das Konzept, die Auswahl von Komponenten sowie der Aufbau des für die vorliegende Arbeit genutzten Messsystems wurde durch den Autor selbst durchgeführt. Die in der Arbeit gezeigten CAD Zeichnungen wurden durch Stefan Adolph innerhalb der Projektarbeit am Fraunhofer IPM erstellt.

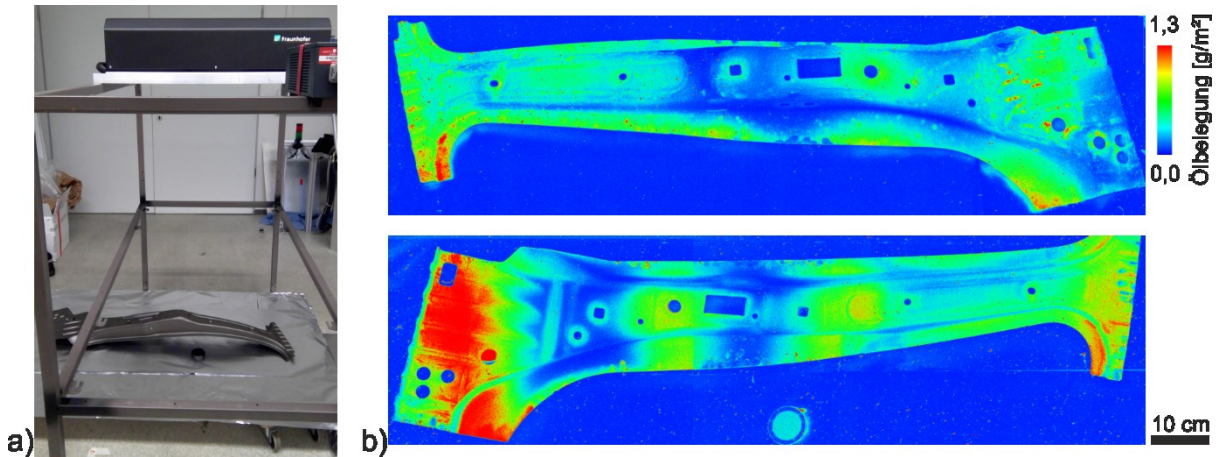


Abbildung 4-4: Analyse der Ölbelegung auf B-Säulen aus höherfestem Stahl. Dargestellt sind ein Foto (a) der auf einem externen Halter installierten Optikeinheit sowie mit diesem Aufbau aufgezeichnete Fluoreszenzaufnahmen (b). Da das Sichtfeld des gezeigten Aufbaus in etwa $90 \times 90 \text{ cm}^2$ beträgt, wurden die dargestellten Fluoreszenzaufnahmen jeweils aus zwei Einzelmessungen zusammengesetzt.

4.1.1 Optikeinheit

Abbildung 4-5 zeigt das CAD-Modell der innerhalb der Arbeit entwickelten Optikeinheit. Die Optikeinheit ist in die Bereiche Elektronik (A), Anregungs- und Scanoptik (B) sowie Detektionsoptik (C) aufgeteilt.

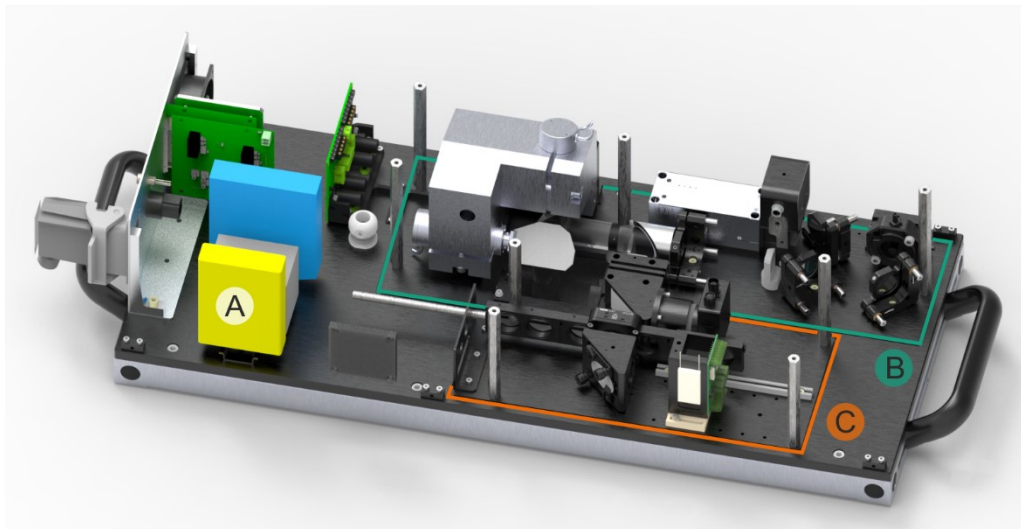


Abbildung 4-5: CAD-Modell der Optikeinheit der finalen Version des Fluoreszenz Laserscanners. Zu erkennen ist die Aufteilung des Optikmoduls in die Bereiche Elektronik (A), Anregungs- und Scanoptik (B) sowie Detektionsoptik (C).

Zur Justage des optischen Systems sind an geeigneten Stellen auf der Grundplatte des Optikmoduls Bohrungen zur temporären Installation eines Justageschirms vorgesehen. Der optische Aufbau ist so gestaltet, dass jeder Strahlengang bezüglich Position und Richtung justiert werden kann.

Der Strahlengang innerhalb der Optikeinheit ist in Abbildung 4-6 visualisiert. Als Lichtquelle wird eine Laserdiode (LD) mit 300 mW optischer Leistung bei 405 nm Wellenlänge eingesetzt. Mit Hilfe eines justierbaren Umlenkspiegels sowie eines Strahlkombinierers (SK) wird der Laserstrahl mittig auf ein 2-Achs Scannermodul (SM) ausgerichtet. Koaxial zum Anregungslaser wird das Licht einer weiteren Laserdiode (PL) mit 0,5 mW optischer Leistung bei 635 nm Wellenlänge auf das

Scannermodul ausgerichtet. Dieser rote Pilotlaser ist durch die im Gehäuse der Probenkammer verwendeten Laserschutzscheiben sichtbar und dient dem Nutzer zur Visualisierung der aktuellen Scanposition. Die Ausrichtung des roten Laserstrahls wird durch Anpassung der Position der roten Laserdiode sowie durch einen Umlenkspiegel justiert.

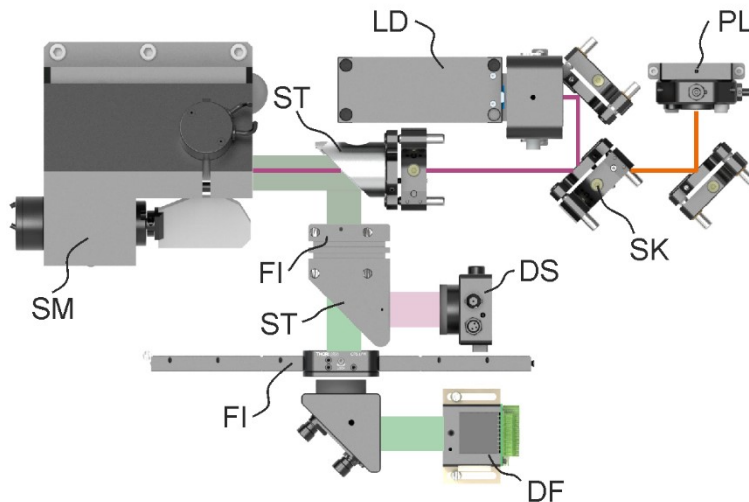


Abbildung 4-6: Strahlengang innerhalb der Optikeinheit des entwickelten Fluoreszenz Laserscanners. Die Optik besteht im Wesentlichen aus einer Laserdiode (LD), einem Pilotlaser (PL), einem 2-Achs-Scannermodul (SM), mehreren Detektionsfiltern (FI), einem Fluoreszenzdetektor (DF), einem Streulichtdetektor (DS), einem Strahlkombinierer (SK), zwei Strahlteilern (ST) sowie mehreren Umlenkspiegeln und Linsen.

Das 2-Achs-Scannermodul lenkt die koaxial ausgerichteten Laserstrahlen von der Optikeinheit in die darunterliegende Probenkammer. Jede Achse des eingesetzten Scannermoduls besteht aus einem separat ansteuerbaren Galvanometerscanner. Das Scannermodul hat eine Apertur von einem Zoll und erlaubt eine maximale Auslenkung der Scannerspiegel um $\pm 10^\circ$. Unter Berücksichtigung von Formel 2.42 beträgt die maximale optische Auslenkung somit $\frac{1}{2} \theta_{\max} = \pm 20^\circ$. Die Kantenlänge s des maximalen Sichtfelds des Messsystems kann trigonometrisch beschrieben werden durch

$$s = 2h \tan\left(\frac{\theta_{\max}}{2}\right), \quad (4.1)$$

wobei h den Abstand zwischen Scanachse und Unterseite der Probenkammer beschreibt. Während der Durchführung der in den Abschnitten 5 bis 7 beschriebenen Experimente beträgt der Abstand $h = 36$ cm. Unter Berücksichtigung des Sichtfelds des Scannersystems von $\theta_{\max} = 40^\circ$ ergibt sich somit eine Kantenlänge des Sichtfelds des für die Experimente verwendeten Messsystems von $s = 26$ cm.

Das vom Anregungslaser abgestrahlte Anregungslicht verfügt über ein gaußförmiges Strahlprofil. Bei dem realisierten Abstand von $h = 36$ cm beträgt der Durchmesser, bei dem die Intensität des Strahls des Anregungslasers auf $1/e^2$ dessen Maximalintensität abgefallen ist, in der Ebene des Bodens der Probenkammer ca. $400 \mu\text{m}$.

Bei der Analyse des gesamten Sichtfelds von $\pm 20^\circ$ erreicht das Scannermodul eine Zeilenrate von maximal 50 Hz. Zur Vermeidung eines Versatzes zwischen den abgerasterten Linien werden die Messungen stets während der Bewegung des Spiegels in derselben Richtung durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Zeiten zur Ansteuerung der Elektronik, ermöglicht das aufgebaute System in der Praxis die Fluoreszenzanalyse des maximalen Sichtfelds bei einer Ortsauflösung von ca. 1 mm in unter 20 Sekunden. Bei kleinerem Sichtfeld können deutlich höhere Zeilenraten erreicht werden. Bei höherer Ortsauflösung erhöht sich die Messdauer dementsprechend.

Trifft Licht des Anregungslasers innerhalb der Probenkammer auf eine Oberfläche, wird ein Teil des Anregungslichts gestreut. Trifft das Licht des Anregungslasers auf ein bei der Anregungswellenlänge fluoreszierendes Medium, emittiert das Medium Fluoreszenzlicht. Die Spiegel des Scannermoduls lenken einen Teil des innerhalb der Probenkammer gestreuten Anregungslichts sowie des eventuell erzeugten Fluoreszenzlichts auf einen Strahlteiler (ST). Dieser Strahlteiler lenkt das aus Richtung der Probenkammer kommende Licht aus dem Bereich der Anregungs- und Scanoptik in den Bereich der Detektionsoptik. Wie in Abbildung 4-1 dargestellt, lassen sich beide Bereiche durch Hauben trennen. Diese Trennung ermöglicht die augensichere Justage der Detektionsoptik bei eingeschaltetem Anregungslaser. Hierzu wird am Übergang zwischen beiden Bereichen ein Filter zur Unterdrückung von Licht im Spektralbereich des Anregungslasers positioniert.

Zur Unterdrückung des in der Probenkammer vorhandenen langwelligen Umgebungslichts wird am Übergang zwischen den durch Hauben getrennten Bereichen ein Kurzpassfilter eingesetzt. Lediglich Licht im Wellenlängenbereich kürzer 510 nm erreicht die Detektionsoptik. Innerhalb der Detektionsoptik wird das aus der Probenkammer kommende Licht mittels eines Strahlteilers spektral in Streulicht und Fluoreszenzlicht aufgeteilt. Nach der Trennung wird das Licht jeweils mittels einer Linse auf je einen Detektor fokussiert. Zur Detektion des Streulichts wird eine vorverstärkte Photodiode (DS) eingesetzt. Zur Detektion des Fluoreszenzlichts wird ein Photomultipliemodul (DF) genutzt, dessen Detektorfläche durch eine Blende auf etwa 1 mm² begrenzt ist. Zur Durchführung von Experimenten zum Einfluss verschiedener Detektionswellenlängen können mittels eines Filterschiebers optional verschiedene Filter eingesetzt werden. Hierzu befindet sich ein Filterschieber vor der Linse, die das Licht auf den Fluoreszenzdetektor fokussiert. Falls nicht anders angegeben, wurde zur Durchführung der in den Abschnitten 5 und 7 beschriebenen Experimente Fluoreszenzlicht im Spektralbereich von 420 bis 510 nm aufgezeichnet.

4.1.2 Systemtechnik

Wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, erfolgt die Ansteuerung des Messsystems mittels eines PCs. Das in Abbildung 4-7 dargestellte Blockschaltbild beschreibt die Kommunikation zwischen den einzelnen Komponenten des entwickelten Messsystems.

Zur Ansteuerung der Scannerspiegel sowie zur Aufzeichnung der Detektorsignale wird eine im Steuer-PC installierte PCI Express Erweiterungskarte zur Ausgabe und Aufzeichnung analoger Spannungssignale eingesetzt. Die verwendete Schnittstellenkarte erlaubt Sampleraten von jeweils 1 MHz für die Ansteuerung beider Achsen des Laserscanners sowie der gleichzeitigen Aufzeichnung von Signalen beider Detektoren. Zum Schutz vor elektromagnetischen Störsignalen wird die Erweiterungskarte mit Hilfe eines speziell geschirmten Kabels mit der Optikeinheit verbunden.

Sowohl die Kamera zur Aufzeichnung des Inhalts der Probenkammer als auch der Anregungslaser verfügen über eine USB-Schnittstelle. Aus Gründen der Störsicherheit erfolgt die Kommunikation zwischen Steuer-PC und Optikeinheit über eine Ethernet-Schnittstelle. Hierzu werden die USB-Schnittstellen der Kamera sowie des Lasers innerhalb der Optikeinheit mit Hilfe eines Netzwerk-Adapters in eine gemeinsame Ethernet-Schnittstelle umgewandelt.

Die Stromversorgung aller innerhalb der Optikeinheit verwendeten Komponenten erfolgt durch ein externes Netzteil.

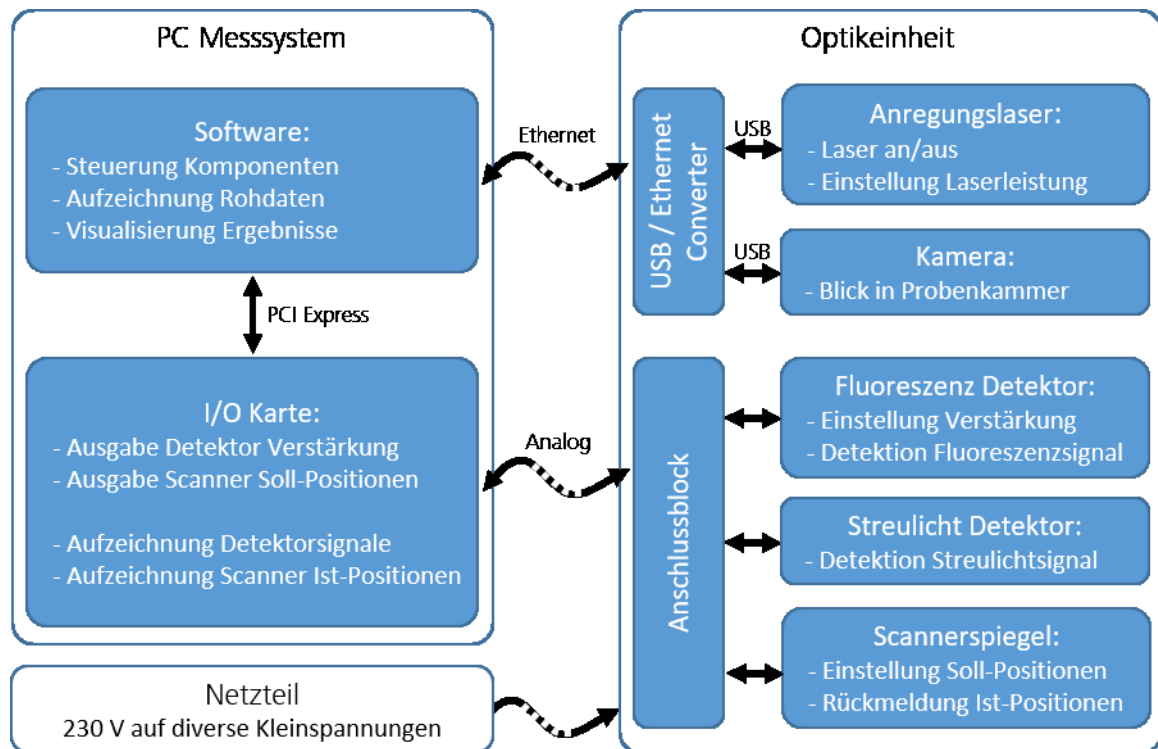


Abbildung 4-7: Blockschaltbild zur Beschreibung der Ansteuerung des entwickelten Messsystems. Die Steuerung des Messsystems sowie die Darstellung der Ergebnisse erfolgt durch eine auf einem PC installierte Software. Der Anbindung des Steuer-PCs an die Optikeinheit erfolgt über eine Ethernet-Verbindung sowie eine im PC installierte PCI Express Erweiterungskarte zur Ausgabe und Aufzeichnung analoger Spannungssignale.

Die Software³ des Messsystems wurde in C++ unter Verwendung der Bibliotheken „Qt“ und „OpenCV“ umgesetzt. Die Bibliothek „Qt“ ermöglicht neben der komfortablen Erstellung von Benutzeroberflächen die Möglichkeit zur Kommunikation zwischen verschiedenen C++ Objekten mittels sogenannter „signals“ und „slots“. Dieses Softwarekonzept erlaubt eine einfache Parallelisierung verschiedener Aufgaben, wie z. B. der Darstellung der Messwerte sowie der Ansteuerung des Scannersystems, in eigenständigen Threads.

Abbildung 4-8 zeigt die graphische Benutzeroberfläche des Systems zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse. Im zentralen Bereich wird das jeweils aktuelle Messergebnis dargestellt. Zur Erkennen ist die Aufteilung der Oberfläche in verschiedene Module. Neben den in den Modulen „Steuerung“ und „Scanner Parameter“ zusammengefassten Funktionen zur Steuerung des Messsystems bietet die Software verschiedene Möglichkeiten zur Bildauswertung.

³ Das Softwarekonzept sowie die ersten Versionen der Steuersoftware wurden durch den Autor der vorliegenden Arbeit selbst entwickelt und implementiert. Im Zuge der Projektarbeit bei Fraunhofer IPM wurde die Software kontinuierlich weiterentwickelt und wesentliche Funktionen zur Bildauswertung ergänzt. Diese Erweiterungen wurden größtenteils durch Christian Lutz implementiert und sind nicht Teil der vorliegenden Arbeit. Eine Erweiterung ermöglicht die Erkennung der Lage von Bauteilen innerhalb der Probenkammer zur automatisierten Auswertung der Fluoreszenz innerhalb bestimmter Bereiche auf dem Bauteil. Diese Funktion, die beispielsweise zur automatischen Bewertung der Sauberkeit von Klebenuten eingesetzt wird, ist im Kapitel 8 Ausblick beschrieben.

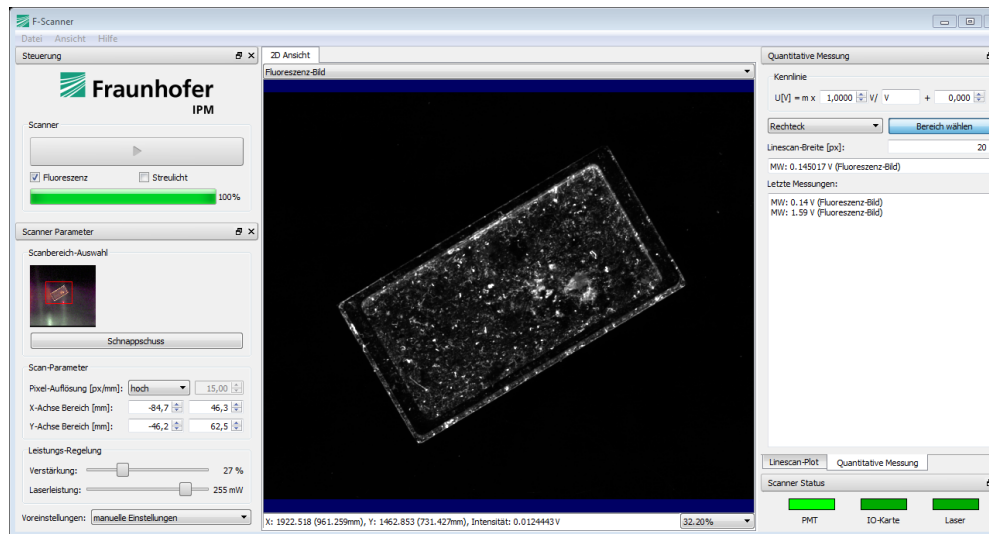


Abbildung 4-8: Screenshot der graphischen Nutzeroberfläche der Software zur Ansteuerung des entwickelten Messsystems.

4.1.3 Anwendung

Zum Nachweis der Funktionalität des entwickelten Messsystems wurden während der Durchführung der vorliegenden Arbeit kontinuierlich Messkampagnen im Auftrag von Industriekunden durchgeführt.

Wie im Abschnitt 1 Hintergrund und Ziele beschrieben, adressiert das Messsystem im Wesentlichen die Anwendungen der Messung gewollter Ölschichten im Bereich der Metallverarbeitung sowie der Erkennung ungewollter Schmierstoffrückstände nach Reinigungsprozessen.

Abbildung 4-9 zeigt Fluoreszenzaufnahmen beölter Bleche zur Herstellung von Automobilkarosserien. Die in den Aufnahmen dargestellte Fläche beträgt ca. 60 x 60 cm². Wie im Abschnitt 2.2.5 beschrieben, wurden die aufgezeichneten Fluoreszenzsignale auf die Emission des Fluoreszenzstandards USFS 461 normiert. Eine ausführliche Beschreibung des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Fluoreszenzstandards erfolgt sich in den Abschnitten 5.1 und 5.2.

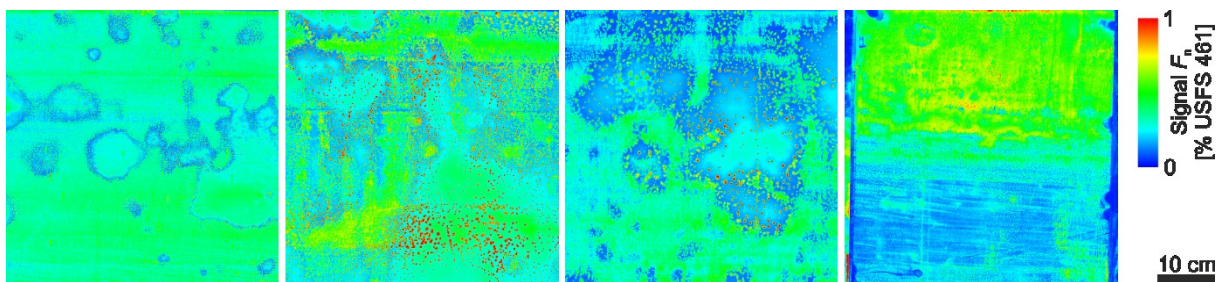


Abbildung 4-9: Im Zuge der vorliegenden Arbeit durchgeführte bildgebende Analyse der Ölverteilung auf Blechen zur Herstellung von Automobilkarosserien. Dargestellt sind mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Messsystem aufgezeichnete Fluoreszenzaufnahmen. Die Falschfarbendarstellung zeigt die relative Ölverteilung auf der Oberfläche der Bleche. Zu erkennen ist, dass die Ölmenge auf den Blechen innerhalb von wenigen Zentimetern sehr stark variiert.

In den in Abbildung 4-9 gezeigten Aufnahmen ist eine Variation des Fluoreszenzsignals, also der Schichtdicke des aufgetragenen Schmierstoffs, um einen Faktor zwei innerhalb von wenigen Zentimetern zu erkennen. Dem Autor ist kein weiteres Messsystem bekannt, dass die Analyse der Ölverteilung auf Blechen dieser Größe mit der gezeigten Ortsauflösung erlaubt.

Auf Grund der intuitiven Verständlichkeit der Fluoreszenzbilder sowie der guten Ortsauflösung wird das entwickelte Messsystem auch zur Einstellung sowie zur Endabnahme von Anlagen zur Sprühbeölung verwendet.

Ergebnisse zur Kalibrierung der entwickelten Messsysteme zur quantitativen orts aufgelösten Bestimmung der Ölschichtdicke werden ausführlich in Kapitel 6 der vorliegenden Arbeit vorgestellt.

Abbildung 4-10 zeigt die Analyse des Deckels eines Elektronikgehäuses. In der in Abbildung 4-10(b) dargestellten Fluoreszenzaufnahme ist eindeutig die inhomogene Verteilung fluoreszierender Verunreinigungen auf der Oberfläche des Deckels zu erkennen.

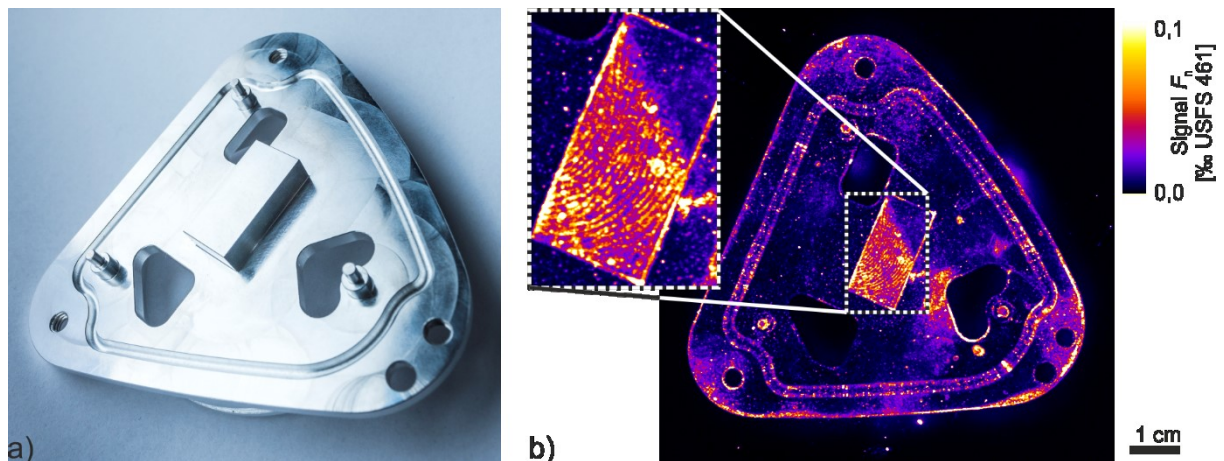


Abbildung 4-10: Innerhalb der Arbeit analysierter Deckel eines Elektronikgehäuses. Dargestellt ist ein konventionelles Foto (a) des Deckels sowie eine mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Messsystem aufgezeichnete Fluoreszenzaufnahme (b). In der Fluoreszenzaufnahme ist eindeutig die inhomogene Verteilung fluoreszierender Verunreinigungen zu erkennen. Neben einem Fingerabdruck in der Mitte des Gehäusedeckels befinden sich unzählige tropfenförmige Verunreinigungen im Bereich der Klebenut.

Der mittig auf dem Bauteil aufgebrachte Fingerabdruck visualisiert zum einen die gute Ortsauflösung des entwickelten Messsystems. Zum anderen verdeutlicht er einen weiten signifikanten Vorteil bildgebender Systemen bei der Interpretation von Messergebnissen gegenüber einfachen Punktsensoren: Bei vorhandenem Prozesswissen kann anhand der in den Bildern zu erkennenden Verteilung der Verunreinigung oft auf deren Ursache geschlossen werden. Tatsächlich wurden bei Messkampagnen für verschiedene Industriekunden unzählige Fingerabdrücke auf bereits gereinigten Bauteilen festgestellt. Auch konnte beispielsweise auf Grund der Richtung von Ablaufspuren, also der Orientierung der Probe beim Trocknen, auf einen für eine Restverunreinigung verantwortlichen Prozessschritt geschlossen werden.

Das in Abbildung 4-10(b) dargestellte Messergebnis zeigt auch die hohe Schärfentiefe des entwickelten Systems. Sowohl die, im Fluoreszenzbild mittig unterhalb des Gehäusedeckels zu erkennenden, Verunreinigungen auf dem Boden der Probenkammer als auch der Fingerabdruck auf der Oberseite des Deckels werden scharf abgebildet. Auch die tropfenförmigen Verunreinigungen innerhalb der gewölbten Klebenut werden durch den entwickelten Fluoreszenz-Laserscanner erfasst.

Kapitel 5 der vorliegenden Arbeit beschreibt ausführlich die Charakterisierung verschiedener Eigenschaften, wie z. B. der lateralen Auflösung, der entwickelten Messsysteme.

4.2 1D Laserscanner zur Inline-Fluoreszenzanalyse

Wie im Abschnitt Hintergrund und Ziele beschrieben, ist eine Anwendung der erarbeiteten Ergebnisse die vollflächige Messung der Ölbelegung auf Blechen z. B. in Presswerken. Typische Breiten der in Presswerken eingesetzten Blechbahnen liegen bei 2200 mm. Wie die in Abbildung 4-9 beispielhaft dargestellten Testmessungen zeigen, variiert die Ölschichtdicke auf im Presswerk genutzten Blechen innerhalb weniger Zentimeter signifikant. Somit ist zur Erfassung dieser Inhomogenitäten eine laterale Auflösung von wenigen Quadratzentimetern erforderlich. Typische Vorschubgeschwindigkeiten von Blechen innerhalb eines Presswerks liegen bei mehreren Metern pro Sekunde. Auf Grund der durch die verwendeten Galvanometerscanner beschränkten Zeilenrate ist das in Abschnitt 4.1 beschriebene Laborsystem nicht für die Inline-Analyse sich schnell bewegender Bandwaren geeignet. Aus diesem Grund wurde innerhalb der vorliegenden Arbeit eine weitere Version der erarbeiteten Sensortechnologie entwickelt. Diese Version nutzt anstelle der schwingend betriebenen Galvanometerspiegel einen kontinuierlich rotierenden Polygonspiegel zum Abrastern der zu analysierenden Oberfläche. Während das in Abschnitt 4.1 beschriebene Laborsystem ruhende Bauteile mit Hilfe zweier Galvanometerspiegel in zwei Raumrichtungen abrastert, rastert das nachfolgend beschriebene Zeilenscannersystem die Oberfläche nur in eine Raumrichtung ab. Der Vorschub in die zweite Raumrichtung wird durch die Bewegung der Probe durch das Sichtfeld des Scannermoduls umgesetzt.

Abbildung 4-11 zeigt das Foto eines der innerhalb der vorliegenden Arbeit aufgebauten Polygonscanners bei Testmessungen. Auf Grund der hohen Schärfentiefe des entwickelten Systems ist sowohl die Analyse von Blechen als auch von bereits umgeformten Karosserieteilen, wie z. B. einer kompletten Tür, möglich.

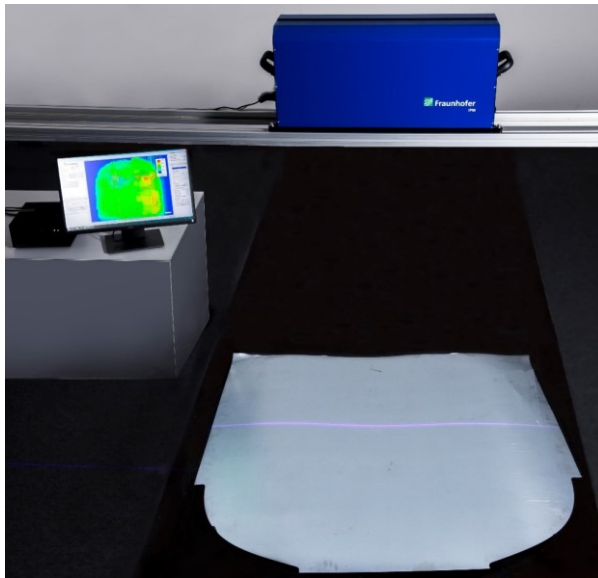


Abbildung 4-11: Foto des 1D Fluoreszenz-Laserscanners bei Testmessungen am Fraunhofer IPM. Dargestellt ist die Analyse der Ölverteilung auf einem ca. 1,5 m breiten Blech.

Abbildung 4-12 zeigt eine bemaßte Zeichnung der Installation des entwickelten Messsystems zur Analyse von Blechen mit einer Breite von 2,2 m. Zur Installation der kompletten Optikeinheit ist ein Bauraum von 1,52 m ober- bzw. unterhalb der Blechbahn erforderlich. Die Gehäusebreite in Vorschubrichtung des Blechs beträgt 240 mm, die Länge des Gehäuses quer zur Vorschubrichtung beträgt 720 mm.

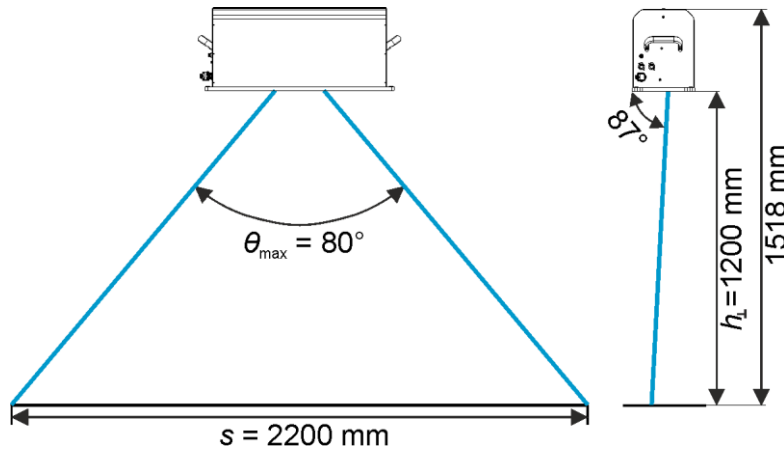


Abbildung 4-12: Bemaßte Zeichnung zur Installation des entwickelten Messsystems zur Analyse von Blechen mit einer Breite von $s = 2,2 \text{ m}$.

4.2.1 Optikeinheit

Die Eigenschaften des entwickelten Zeilenscanners werden wesentlich durch die Auslegung des verwendeten Polygonspiegels bestimmt. Wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, sind die Anzahl und die Größe der Spiegelflächen ausschlaggebend für die Eigenschaften eines Polygonscanners.

Die Zeilenrate des Messsystems f_{syst} erhöht sich linear mit der Anzahl m der Spiegelflächen sowie der Drehrate f_{spiegel} des Polygons

$$f_{\text{syst}} = m f_{\text{spiegel}} \quad (4.2)$$

Unter Berücksichtigung der Formeln 2.43 bis 2.47 sinkt mit steigender Anzahl m der Spiegelflächen jedoch auch das nutzbare Sichtfeld $\theta_{\text{max,p}}$ des Scannersystems. Die Eigenschaften verschiedener Polygonscanner werden in Tabelle 4-1 verglichen.

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden zwei Polygonscanner aufgebaut und charakterisiert. Beide Messsysteme nutzen ein Polygon mit $m = 6$ Flächen. Das erste Messsystem verfügt wie im Abschnitt 2.4.2 Grundlagen beschrieben über eine Optik zur Analyse der Probenoberfläche. Mit diesem Messsystem wird ein nutzbare Sichtfeld von $\theta_{\text{max,p}} = 66^\circ$ erreicht. Die Integration dieses Messsystems in eine Anlage zur Sprühbeölung wird im nachfolgenden Abschnitt 4.2.3 beschrieben. Die Breite der innerhalb der Beölungsanlage zu analysierenden Bleche beträgt $s = 1 \text{ m}$. Zur Analyse von Blechen mit einer Breite von $s = 2,2 \text{ m}$ muss das System laut Formel 4.1 in einem Abstand von $h = 1,69 \text{ m}$ oberhalb der Probe installiert werden. Innerhalb von Pressewerken steht unterhalb der Blechbahn in der Regel allerdings maximal $1,6 \text{ m}$ Bauraum zur Verfügung.

Zur signifikanten Erhöhung des Sichtfelds unter Beibehaltung der erreichbaren Zeilenrate f_{syst} wurde ein weiteres Scannersystem unter Verwendung zweier identischer Optiken aufgebaut. Wie am Ende von Tabelle 4-1 dargestellt, kann mit diesem System ein nutzbare Sichtfelds $\theta_{\text{max,p}} = 120^\circ$ erreicht werden. Mit zunehmendem Scanwinkel vergrößert sich die Projektion des Strahldurchmessers auf der Probenoberfläche. Somit sinkt mit zunehmendem Scanwinkel auch die Ortsauflösung quer zur Vorschubrichtung. Zusätzlich zeigen innerhalb der vorliegenden Arbeit durchgeführte Untersuchungen teils signifikante Änderung des Fluoreszenzsignals als Funktion des Betrachtungswinkels. Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden in Abschnitt 7.4 dargestellt. Aus diesem Grund wird das Sichtfeld des entwickelten Polygonscanners in der praktischen Anwendung auf $\theta_{\text{max}} = 80^\circ$ beschränkt.

Tabelle 4-1: Vergleich der Eigenschaften verschiedener Polygonscanner.

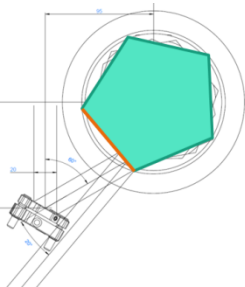
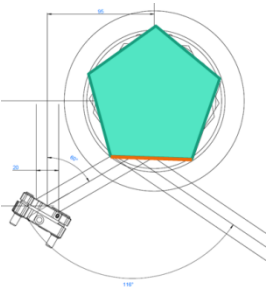
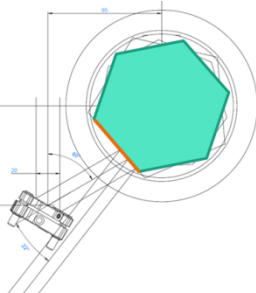
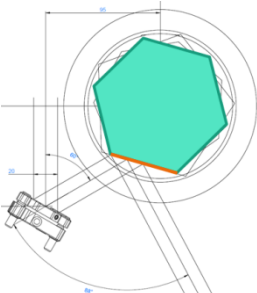
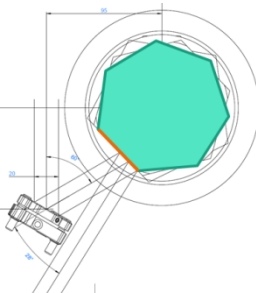
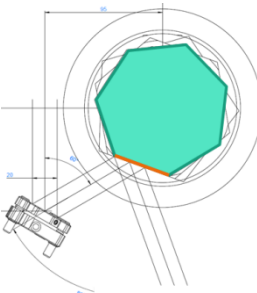
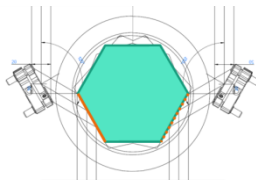
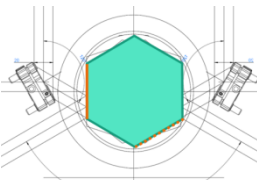
Aufbau	Linker Strahl $R_{(-)}$	Rechter Strahl $R_{(+)}$	Zeilenfrequenz bei 4000 min^{-1} Polygondrehzahl	Öffnungswinkel $\theta_{\max,p}$	Bauhöhe für 1,00 m Sichtfeld	Bauhöhe für 2,20 m Sichtfeld
5 Flächen			334 Hz	74°	0,66 m	1,46 m
6 Flächen			400 Hz	66°	0,77 m	1,69 m
7 Flächen			466 Hz	58°	0,90 m	1,98 m
6 Flächen 2 Optiken			400 Hz	120° $= 2 \times 60^\circ$	0,35 m	0,64 m

Abbildung 4-13 zeigt die CAD Skizze der Optikeinheiten der innerhalb der Arbeit entwickelten Polygonscanner. Die Polygonscanner wurden so konstruiert, dass der Strahlengang der Anregungs- und Detektionsoptik größtenteils dem Strahlengang des im vorherigen Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Galvanometerscanners zur Labornutzung entspricht.

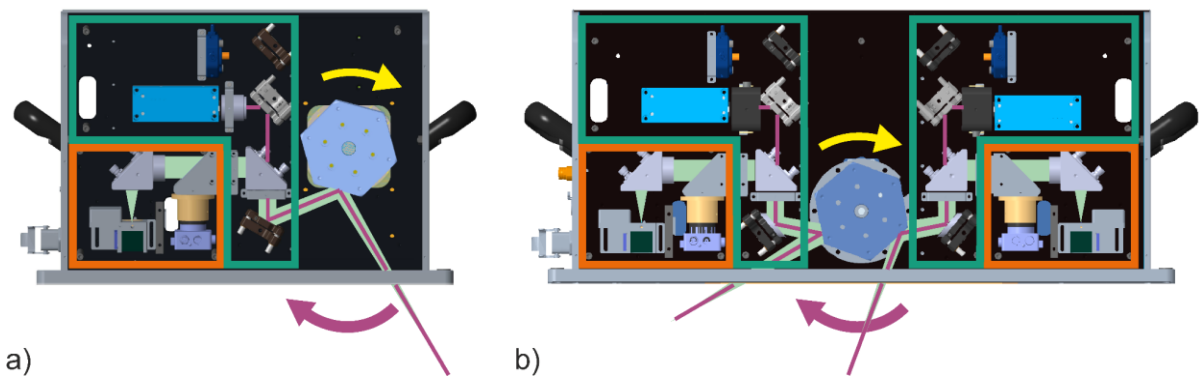


Abbildung 4-13: CAD Skizzen der Optikeinheiten der innerhalb der Arbeit entwickelten Polygonscanner zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse. Dargestellt ist eine Optikeinheit mit einem nutzbaren Sichtfeld von $\theta_{max,p} = 66^\circ$ (a) sowie eine Optikeinheit mit einem nutzbaren Sichtfeld von $\theta_{max,p} = 80^\circ$ (b). Der durch eine Haube umschlossene Bereich der Anregungs- und Scanoptik ist jeweils grün, der durch eine weitere Haube umschlossene Bereich der Detektionsoptik jeweils orange markiert.

Zur Vermeidung von Untergrundsignalen durch z. B. Eigenfluoreszenz der verwendeten Komponenten werden außer einem Schutzglas keine Optiken zwischen Scannerspiegel und Probe eingesetzt. Ein solches Scannersystem wird als „postobjective scanning system“ bezeichnet [48].

4.2.2 Systemtechnik

Analog zum in Abschnitt 4.1 beschriebenen Laborsystem erfolgt die Ansteuerung des Messsystems mittels eines PCs. Das in Abbildung 4-14 dargestellte Blockschaltbild beschreibt die Kommunikation zwischen den einzelnen Komponenten des entwickelten Messsystems.

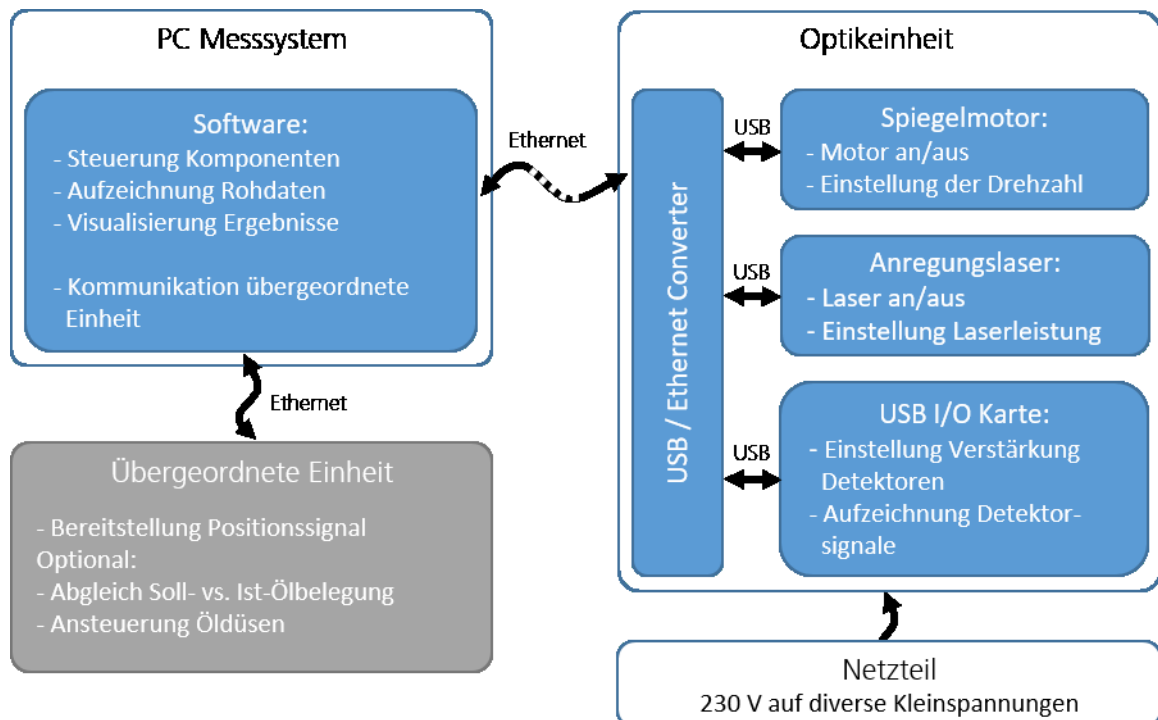


Abbildung 4-14: Blockschaltbild zur Beschreibung der Ansteuerung der Inline-Version des entwickelten Messsystems. Die Steuerung des Messsystems sowie die Darstellung der Ergebnisse erfolgen durch eine auf einem PC installierte Software. Die Anbindung des Steuer-PCs an die Optikeinheit erfolgt über eine Ethernet-Verbindung.

Wie im in Abbildung 4-14 dargestellten Blockschaltbild zu erkennen, erfolgt die gesamte Kommunikation zwischen dem Steuer-PC und der Optikeinheit über eine Ethernet Schnittstelle. Zur Aufzeichnung der Detektorsignale wird eine USB Messkarte mit einer Samplerate von 500 kHz pro Kanal genutzt. Zum Antrieb des rotierenden Spiegelrads wird ein bürstenloser Gleichstrommotor eingesetzt. Der eingesetzte Motor erreicht maximal 4000 Umdrehungen pro Minute. Unter Berücksichtigung von Formel 4.2 können mit dem entwickelten Scannersystem somit maximal 400 Linien pro Sekunde abgerastert werden.

4.2.3 Integration & Anwendung

Zum Nachweis der Funktionalität wurde eines der innerhalb der vorliegenden Arbeit aufgebauten Messsysteme dauerhaft in eine Anlage zur Sprühbeölung integriert. Ziel des nachfolgend beschriebenen Projekts war der Aufbau eines Systems zur geregelten orts aufgelösten Beölung von Blechen⁴. Das in der Arbeit entwickelte Messsystem wird hierbei zur Analyse der Ölverteilung vor und nach dem Ölauftrag eingesetzt.

Abbildung 4-15 zeigt ein Foto des Gesamtsystems zur orts aufgelösten geregelten Beölung. Das Gesamtsystem besteht im Wesentlichen aus einem Transportband zur Bewegung der Bleche, dem entwickelten Messsystem (A) sowie der Sprühkammer (B), in der die Bleche beölt werden. Das dargestellte Gesamtsystem erlaubt die Beölung von Blechen mit einer maximalen Breite von einem Meter. Durch den Einsatz von 20 Sprühdüsen quer zur Vorschubrichtung der Bleche können Beölungsmuster mit einer Ortsauflösung von $5 \times 5 \text{ cm}^2$ aufgebracht werden.

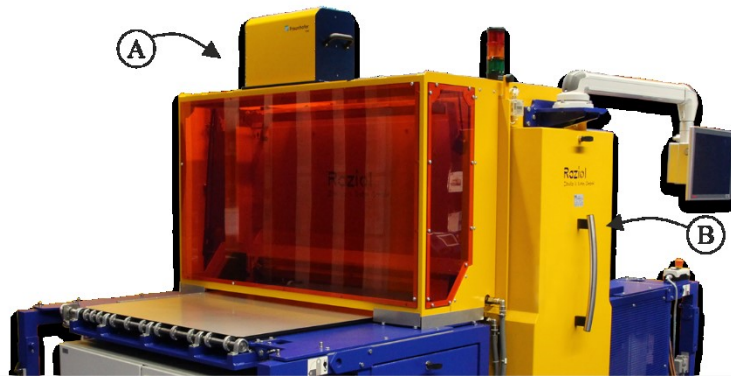


Abbildung 4-15: Foto des Demonstrators einer geregelten Sprühbeölungsanlage. Der Demonstrator zeigt die Integration des in der vorliegenden Arbeit entwickelten bildgebenden Inline-Fluoreszenzmesssystems (A) in eine Sprühbeölungsanlage (B) der Firma Raziol Zibulla & Sohn GmbH.

Wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben verfügt das in die Beölungsanlage integrierte Messsystem über ein Sichtfeld von $\theta_{\max,p} = 66^\circ$ und erlaubt somit die Analyse der Ölbelgung auf der gesamten Blechoberfläche. Zur Unterdrückung von Umgebungslicht sowie zur Lasersicherheit wurde der Scanbereich des Messsystems mit orangenen Laserschutzscheiben eingehaust. Die verwendeten Scheiben schwächen Licht im Wellenlängenbereich von 400 bis 520 nm so stark ab, dass das Gesamtsystem

⁴ Die Leitung des Projekts zum Aufbau und der Integration des Messsystems, dessen Inbetriebnahme zunächst bei Fraunhofer IPM und anschließend bei Raziol vor Ort sowie die Kalibrierung des Messsystems erfolgten durch den Autor der vorliegenden Arbeit. Die Implementierung der geregelten Beölung wurde durch den Projektpartner Raziol Zibulla & Sohn GmbH umgesetzt.

die Bedingungen der Laser Klasse 1 erfüllt. Somit kann das System auch außerhalb von Laborumgebungen eingesetzt werden.

Abbildung 4-16 zeigt schematisch das durch den Projektpartner Raziol Zibulla & Sohn GmbH implementierte Gesamtkonzept.

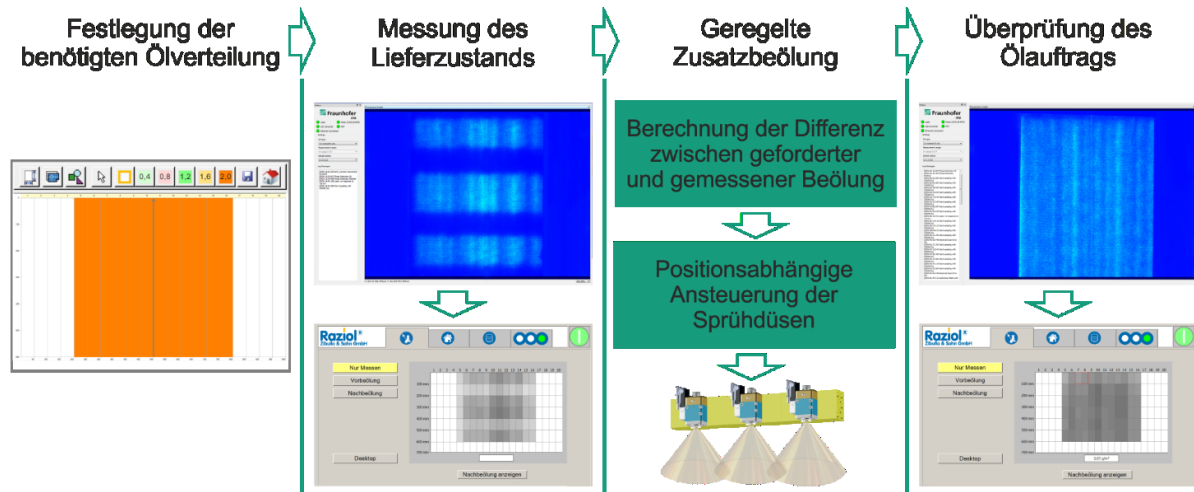


Abbildung 4-16: Schematische Darstellung des durch den Projektpartner Raziol Zibulla & Sohn GmbH implementierten Systems zur geregelten Zusatzbeölung. Die Software der Beölungsanlage berechnet die Abweichung zwischen der geforderten Beölung und der mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Messsystem bestimmten vorhandenen Ölverteilung. Die berechnete Abweichung zur gewünschten Beölung wird anschließend durch die positionsabhängige Ansteuerung der Düsen der Beölungsanlage ausgeglichen.

Zunächst wird durch den Anwender das gewünschte Beölungsmuster festgelegt. In dem in Abbildung 4-16 gezeigten Beispiel wurde eine homogene Ölbelegung von 2 g/m^2 in der Software der Beölungsanlage eingestellt. Nach dem Einlegen eines Blechs wird dies durch den Scanbereich des in der vorliegenden Arbeit entwickelten Messsystems bewegt und so die Ölbelegung im Lieferzustand aufgezeichnet. Im Screenshot der Steuersoftware des Messsystems ist das hochaufgelöste Fluoreszenzbild der Ölverteilung im Lieferzustand dargestellt. In diesem Fluoreszenzbild sind deutlich nicht beölte Streifen zu erkennen. Das Ergebnis der Fluoreszenzmessung wird entsprechend dem Raster der Beölungsdüsen gemittelt. Im Anschluss an die Messung werden die Informationen zur Ölbelegung von der Steuersoftware des Messsystems an die Software der Beölungsanlage übertragen. Diese berechnet ortsauflöst die Differenz zwischen der gewünschten Ölbelegung und der gemessenen Ölbelegung im Lieferzustand. Beim anschließenden Transport des Blechs durch die Sprühkammer wird das auf diese Weise automatisch berechnete Sprühbild auf die Oberfläche des Bleches aufgetragen.

Wie im Abschnitt 3.1 dargestellt, ist die Analyse der Ölbelegung mit der für die beschriebenen Anwendung notwendigen Ortsauflösung auf sich bewegendem Blechen mit dem bekannten Stand der Technik nicht möglich. Die beschriebene ortsauflöste geregelte Beölung durch den Projektpartner Raziol Zibulla & Sohn GmbH konnte somit erst durch die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Technologie umgesetzt werden.

5 Charakterisierung bildgebender Fluoreszenz-messsysteme

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von Methoden zur Charakterisierung bildgebender Fluoreszenzmesssysteme. Die nachfolgenden Abschnitte stellen die entwickelten Methoden sowie die Ergebnisse deren Anwendung zur Charakterisierung der innerhalb der Arbeit aufgebauten Messsysteme vor. Abschließend werden die mit den vorgestellten Methoden ermittelten Ergebnisse in Abschnitt 5.6 diskutiert.

5.1 Wiederholpräzision

Der nachfolgende Abschnitt fasst die Experimente zur Bestimmung der Wiederholpräzision des in Abschnitt 4.1 beschriebenen 2D Laserscanners zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse zusammen.

5.1.1 Methode

Zur Charakterisierung der Präzision der entwickelten Fluoreszenzmesssysteme wurde ein Normal aus dem Material Spectralon (Labsphere Type 461: USFS-461-020; 2") verwendet. Dieser Fluoreszenzstandard hat die Form einer Scheibe mit einem Durchmesser von zwei Zoll. Nach Angaben von Labsphere besteht der Standard aus dem Fluoropolymer-Material Spectralon. Das Spectralon-Material dient als Matrix für einen anorganischen Farbstoff, welcher im Vergleich zu organischen Farbstoffen signifikant stabilere Fluoreszenzeigenschaften aufweist [93]. Abbildung 5-1 zeigt das Fluoreszenzbild des verwendeten Fluoreszenzstandards. Das Bild wurde mit dem in der Arbeit entwickelten 2D Laserscanner zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse aufgezeichnet.

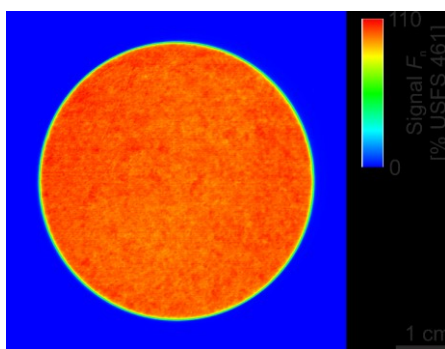


Abbildung 5-1: Fluoreszenzbild des verwendeten Fluoreszenzstandards. Das Bild wurde mit dem in der Arbeit entwickelten 2D Laserscanner zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse aufgezeichnet.

Wie im Abschnitt 2.2.5 beschrieben, wurden die aufgezeichneten Detektorsignale auf die mittlere Emission des Fluoreszenzstandards USFS 461 normiert.

Zur Bestimmung der Wiederholpräzision des Messsystems wurde der Fluoreszenzstandard über einen Zeitraum von 62 Stunden insgesamt 5610-mal gemessen. Die Messungen wurden automatisiert durch die Steuersoftware durchgeführt. Zur Auswertung wurde jeweils das mittlere Signal aller Pixel innerhalb des Bereichs des Fluoreszenzstandards ausgewertet.

5.1.2 Ergebnisse

Abbildung 5-2 zeigt den Verlauf des detektierten Fluoreszenzsignals der insgesamt 5610 durchgeführten Messungen.

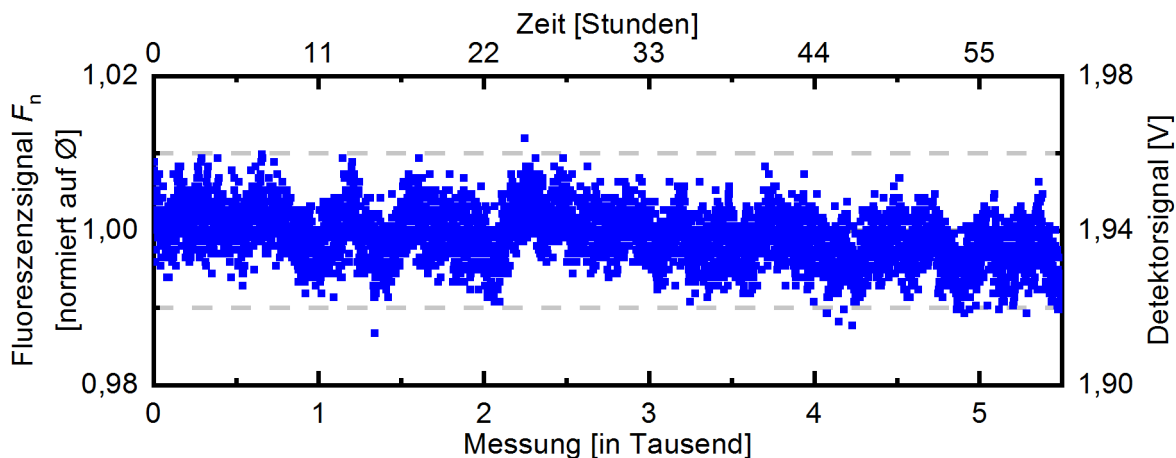


Abbildung 5-2: Ergebnis der Bestimmung der Wiederholpräzision des entwickelten 2D Laserscanners zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse. Das Diagramm zeigt das Detektorsignal von 5610 Messungen, die über einen Zeitraum von 62 Stunden aufgezeichnet wurden.

Wie in Abbildung 5-2 zu erkennen, liegt die maximale Abweichung des Fluoreszenzsignals vom Mittelwert aller aufgezeichneten Signale bei unter $\pm 1,4 \%$. Innerhalb der ersten 1000 Messungen liegt die maximale Abweichung bei unter $\pm 1 \%$.

Der Mittelwert des Detektorsignals aller 5610 Messungen liegt bei 1,94 V, die Wiederholstandardabweichung des Detektorsignals bei $s_g = 0,007$ V. Der Wiederhol-Variationskoeffizient beträgt somit 0,34 %. Wie im Abschnitt 2.5.3 im Grundlagenteil beschrieben, ist eine typische Voraussetzung dafür, dass ein Messsystem als für eine Prüfaufgabe geeignet eingestuft wird, dass für die Qualitätskenngröße c_g die Bedingung $c_g \geq 1,33$ erfüllt ist. Bei Annahme der ermittelten Wiederholstandardabweichung s_g ist die genannte Bedingung für einen zulässigen Spezifikationsbereich von $T = 0,3$ V erfüllt.

5.2 Linearität

Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, wird in den entwickelten Messsystemen ein Photomultipliermodul zur Detektion des Fluoreszenzlichts eingesetzt. Durch Anpassung der Verstärkung erlauben Photomultiplier generell die Messung von Lichtintensitäten über einen großen Dynamikbereich. Zur Ausnutzung des kompletten Dynamikbereichs kann die Beschleunigungsspannung zwischen den zur Elektronenvervielfachung genutzten Dynoden angepasst werden. Bei konstanter Verstärkungsspannung ist das Spannungssignal eines Photomultipliers proportional zur auf die Photokathode treffenden Lichtintensität. Die Sensitivität von Photomultipliern ändert sich exponentiell mit der Beschleunigungsspannung [94].

Ziel der nachfolgend beschriebenen Experimente ist die Implementierung einer Methode zur Festlegung einer linearen Skala über den gesamten Dynamikbereich des verwendeten Detektors.

5.2.1 Methode

Zur Linearisierung der Detektorkennlinie wird der Detektor über den gesamten Dynamikbereich mit einer bekannten Lichtquelle kalibriert. Die Kalibrierung erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt werden diskrete Verstärkungseinstellungen festgelegt. Die Abstufung der Beschleunigungsspannungen wird hierbei so gewählt, dass die Sensitivität des Detektors zwischen jeder Einstellung in etwa um einen Faktor fünf variiert. Im zweiten Schritt werden die einzelnen Stufen auf eine bekannte Lichtquelle kalibriert und so eine gemeinsame lineare Skala über den gesamten Dynamikbereich des Photomultipliermoduls festgelegt.

Zur Kalibrierung wird der im Messsystem installierte Laser in Kombination mit dem in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Fluoreszenznormal als bekannte Lichtquelle genutzt. Wie in den Gleichungen 2.20 bis 2.23 beschrieben, ist bei konstanter Absorbanz $a_\lambda l$ sowie konstanter Quanteneffizienz Q das Fluoreszenzsignal P_{em} direkt proportional zur Leistung P_0 der Fluoreszenzanregung. Somit ist die Lichtleistung P_{em} des vom Fluoreszenznormal emittierten Fluoreszenzlichts direkt proportional zur Lichtleistung P_{Be} des Anregungslasers. Die Kennlinie des zur Fluoreszenzdetektion genutzten Photomultipliers kann somit durch Variation der Lichtleistung des Anregungslasers kalibriert werden. Dies hat den Vorteil, dass keine externe Lichtquelle benötigt wird.

Zur Variation der Lichtleistung zur Fluoreszenzanregung wird die Laserleistung P_{Be} des Anregungslasers über die Schnittstelle des verwendeten Laserdiodenmoduls variiert. Zur Realisierung von Lichtleistungen über den erforderlichen Dynamikbereich werden zusätzlich verschiedene Neutraldichtefilter zur Abschwächung des Anregungslichts im Beleuchtungsstrahlengang des Lasers installiert. Auf diese Weise konnte die Laserleistung im Bereich zwischen $P_{Be, min} = 8 \text{ nW}$ und $P_{Be, max} = 21 \text{ mW}$ variiert werden.

5.2.2 Ergebnisse

Abbildung 5-3 zeigt das Detektorsignal U_d bei Variation des Fluoreszenzsignals P_{em} über sechs Größenordnungen. Die gezeigte Variation der Fluoreszenzemission P_{em} wurde durch Anpassung Lichtleistungen P_{Be} des zur Beleuchtung des Fluoreszenznormal eingesetzten Anregungslasers realisiert.

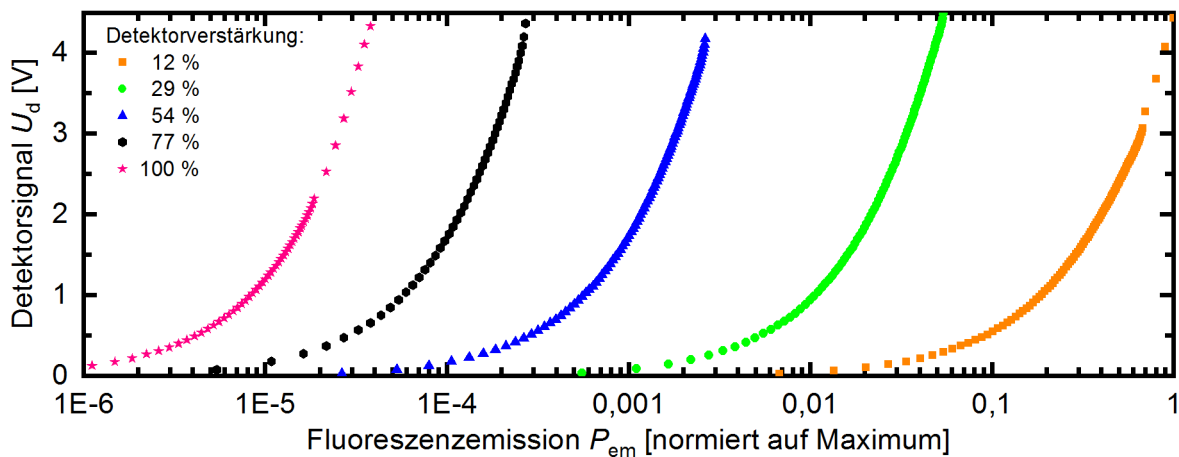


Abbildung 5-3: Detektorsignal U_d bei Variation des Fluoreszenzsignals P_{em} über sechs Größenordnungen. Zur Variation der Fluoreszenzemission über den gesamten Dynamikumfang des Detektors wurden verschiedene Neutraldichtefilter im Beleuchtungsstrahlengang des Anregungslasers installiert.

Wie in Abbildung 5-3 zu erkennen, werden fünf verschiedene Beschleunigungsspannungen zur Abdeckung des gesamten Dynamikbereichs verwendet. Die so festgelegten Verstärkungsstufen werden in der Software der entwickelten Messsysteme fest hinterlegt. Um einen optimalen Dynamikbereich für beliebig stark fluoreszierende Schichten sicherzustellen, überlappen die Messbereiche der festgelegten Verstärkungsstufen.

Abbildung 5-4 zeigt beispielhaft die lineare Darstellung der Kalibriermessungen bei der höchsten Verstärkung (a) und der niedrigsten Verstärkung (b). Zu erkennen ist das lineare Verhalten des Detektors über den gesamten Dynamikbereich.

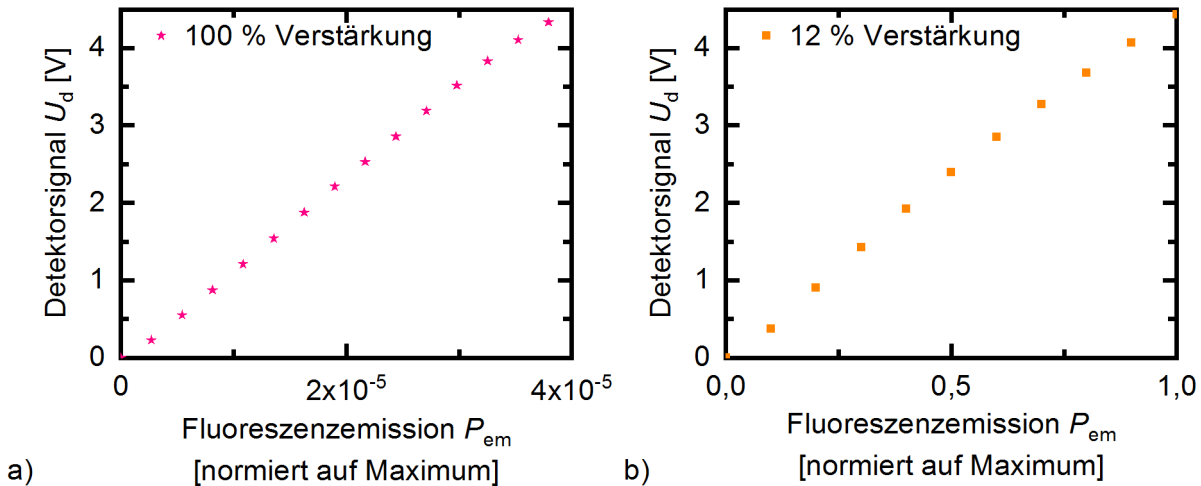


Abbildung 5-4: Detektorsignal bei den Verstärkereinstellungen 100 % (a) und 12 % (b). Die Diagramme zeigen das lineare Ansprechverhalten des Detektors über den gesamten Dynamikbereich.

5.3 Bezug auf lichttechnische SI-Einheiten

Wie in Abschnitt 2.2.5 erläutert, werden alle Fluoreszenzsignale in der vorliegenden Arbeit auf die Emission eines Fluoreszenznormalis normiert. Wie in Abschnitt 6.6 gezeigt, ist unter Berücksichtigung verschiedener Rahmenbedingungen auf diese Weise ein direkter Vergleich dieser normierten Fluoreszenzsignale F_n möglich, auch wenn diese mit unterschiedlichen Fluoreszenzsensoren aufgezeichnet wurden.

Allgemein ist die Rückführbarkeit von Fluoreszenznormalen auf eine SI-Einheit nicht gegeben. Eine Möglichkeit zur rückführbaren Charakterisierung der entwickelten Messsysteme ist die separate Charakterisierung der Fluoreszenzanregung sowie der Fluoreszenzdetektion. Der nachfolgende Abschnitt zeigt die Charakterisierung des Detektionsstrahlengangs mittels eines Leuchtdichtenormalis.

5.3.1 Methode

Wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, werden zur Ausnutzung des gesamten Dynamikbereichs des zur Detektion eingesetzten Photomultipliers diskrete Verstärkungseinstellungen festgelegt. Zur Linearisierung der Detektorkennlinie über den gesamten Dynamikbereich wird anschließend das Signal bei Messung des Fluoreszenzstandards bei den unterschiedlichen festgelegten Verstärkungen

ausgewertet. Das jeweils aufgezeichnete Signal des Fluoreszenzstandards wird in der Steuersoftware der Messsysteme hinterlegt und kann somit zur Normierung aller Detektorsignale verwendet werden.

Ziel der nachfolgend beschriebenen Messungen ist die Bestimmung des Zusammenhangs zwischen dem aufgezeichneten Detektorsignal und der Leuchtdichte der Fluoreszenzemission. Hierzu wird ein Leuchtdichtenormal (TechnoTeam Bildverarbeitung GmbH, LD W5AM) in der Ebene des Bodens der Probenkammer platziert. Das verwendete Normal besteht im Wesentlichen aus einer temperierten LED, deren Lichtemission mittels einer Streuscheibe homogenisiert wird. Der Durchmesser der Lichtausgangsöffnung beträgt 20 mm.

Zur Abdeckung eines möglichst großen Dynamikbereichs kann die Leuchtdichte des verwendeten Normals mittels bekannter Filter angepasst werden. Die von den jeweiligen Kombinationen aus Leuchtdichtenormal und Filter abgegebene Leuchtdichte wird für eine kreisförmige Fläche mit einem Durchmesser von ca. 10 mm im Zentrum der Lichtaustrittsfläche durch jeweils separate Werkskalibrierscheine rückführbar nachgewiesen. Die relative erweiterte Messunsicherheit der auf dem Kalibrierschein angegebenen Leuchtdichten liegt jeweils im Bereich von 4,9 % bis 5,1 %.

Zur Analyse wird die leuchtende Fläche des in der Probenkammer platzierten Leuchtdichtenormals mit den Scannerspiegeln abgerastert. Während der Messung wird der Laser zur Fluoreszenzanregung deaktiviert.

Die Leuchtdichte wird in der photometrischen Einheit cd/m^2 angegeben. Der Bezug einer photometrischen Größe X_v zur korrespondierenden radiometrischen Größe $X_{e\lambda}$ ist unter Berücksichtigung der Hellempfindlichkeitskurve $V(\lambda)$ des menschlichen Auges gegeben durch

$$X_v = K_m \int_{360 \text{ nm}}^{830 \text{ nm}} X_{e\lambda} V(\lambda) d\lambda \quad [95]. \quad (5.1)$$

Die Konstante K_m bezeichnet den Maximalwert des photometrischen Strahlungsäquivalents und beträgt $K_m = 683 \text{ lm}/\text{W}$ [95, 96].

Abbildung 5-5 zeigt das Spektrum des verwendeten Leuchtdichtenormals sowie die spektrale Verteilung der Hellempfindlichkeitskurve $V(\lambda)$ nach [97]. Zur Verwendung der spektralen Verteilung der Lichtemission des Leuchtdichtenormals in Formel 5.1 wurde das Spektrum so normiert, dass die Fläche unterhalb der Kurve eins beträgt.

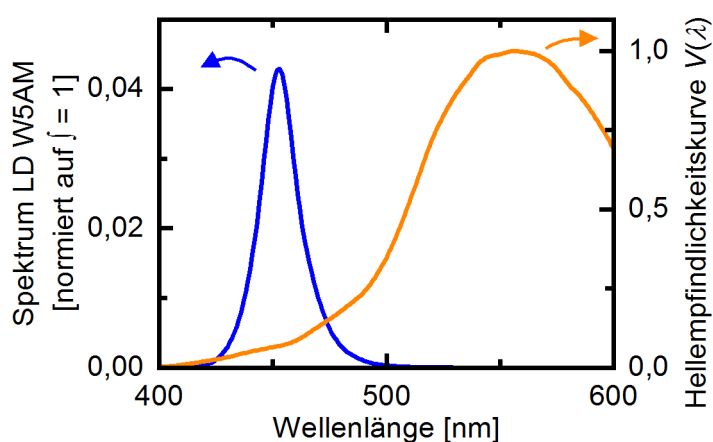


Abbildung 5-5: Spektrum des Leuchtdichtenormals LD W5AM sowie die spektrale Verteilung der Hellempfindlichkeitskurve $V(\lambda)$ nach [97].

Die Auswertung der in Abbildung 5-5 gezeigten spektralen Verteilungen nach Formel 5.1 führt zum Zusammenhang

$$X_v = 55,3 \frac{\text{lm}}{\text{W}} X_e \quad (5.2)$$

zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen radiometrischen Größen X_e sowie photometrischen Größen X_v für das in der vorliegenden Arbeit verwendete Leuchtdichtenormal LD W5AM.

5.3.2 Ergebnisse

Abbildung 5-6 fasst die Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen dem normierten Detektorsignal F_n und der in der Ebene des Bodens der Probenkammer emittierten Leuchtdichte zusammen. Die Normierung des Detektorsignals F_n bezieht sich hierbei auf die Emission des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Fluoreszenzstandards USFS 461 bei Beleuchtung mit Licht bei 405 nm und einer Bestrahlungsstärke von $1,2 \text{ W/mm}^2$ in der Ebene des Bodens der Probenkammer.

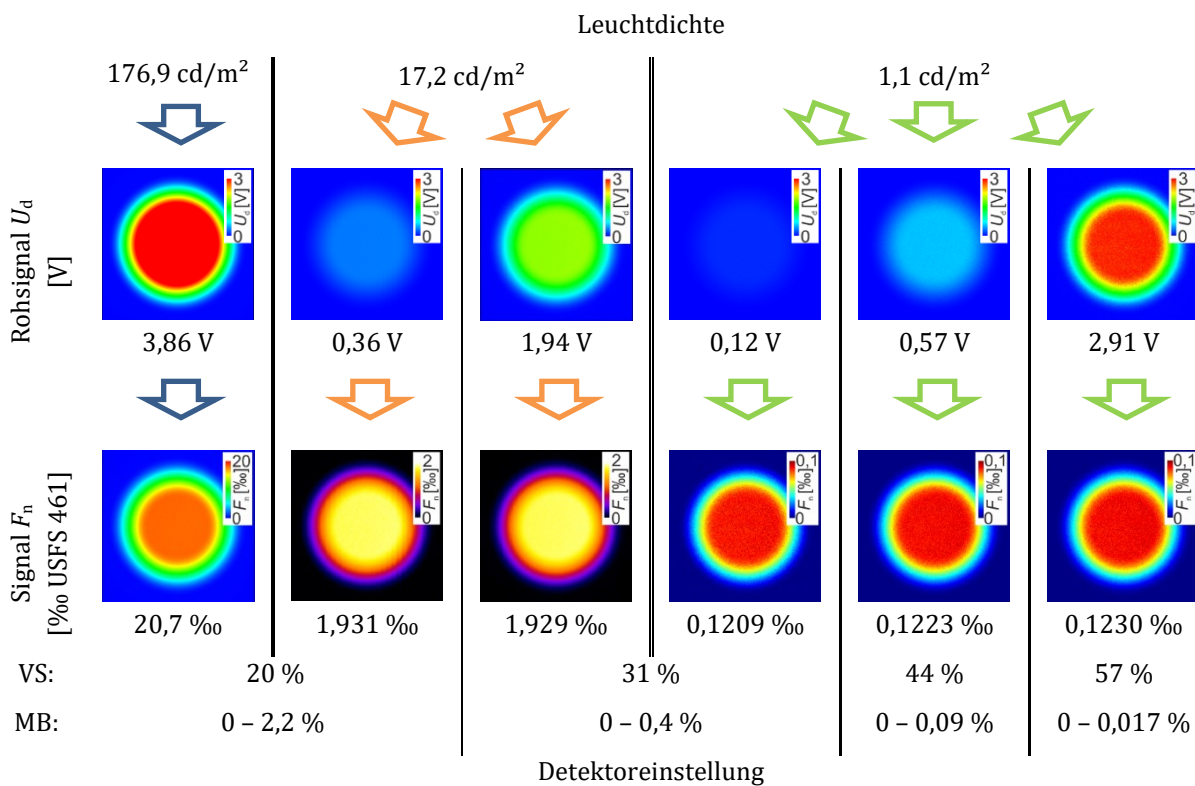


Abbildung 5-6: Bezug des Detektorsignals auf die Leuchtdichte. Dargestellt ist die Analyse von drei unterschiedlichen Leuchtdichtenormalen bei verschiedenen Detektoreinstellungen. Zur Einstellung verschiedener Messbereiche (MB) wird die jeweilige Verstärkung (VS) angepasst. Die Normierung des Detektorsignals bezieht sich auf die Emission des Fluoreszenzstandards bei Beleuchtung mit einer Bestrahlungsstärke von $1,2 \text{ W/mm}^2$ in der Ebene des Bodens der Probenkammer. Zur Verdeutlichung der verschiedenen Größenordnungen des normierten Signals F_n werden zur Darstellung der entsprechenden Fluoreszenzbilder verschiedene Falschfarbendarstellungen verwendet.

Wie in der Übersicht in Abbildung 5-6 zu erkennen, wurde die vom Leuchtdichtenormal abgestrahlte Leuchtdichte mittels der zugehörigen Filter über drei Größenordnungen variiert. Die Leuchtdichten von $17,2 \text{ cd/m}^2$ sowie $1,1 \text{ cd/m}^2$ wurden jeweils mit mehreren Detektoreinstellungen analysiert. Die Ergebnisse dieser Messungen derselben Leuchtdichte mit verschiedenen Einstellungen zeigen die Qualität der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Linearisierung der Detektor Kennlinie über den gesamten Dynamikbereich des Detektors. Die Analyse einer Leuchtdichte von $17,2 \text{ cd/m}^2$ führt beispielsweise bei einer Detektorverstärkung von 20 % zu einem Rohsignal von

0,36 V bzw. bei einer Detektorverstärkung von 31 % zu 1,94 V. Nach Anwendung der im Messsystem hinterlegten Linearisierung ergibt sich ein normiertes Signal von $F_n = 1,931 \text{ ‰}$ bei Analyse mit einer Verstärkung von 20 % bzw. $F_n = 1,929 \text{ ‰}$ USFS 461 bei Analyse mit einer Verstärkung von 31 %. Die Abweichung der mit beiden Verstärkungseinstellungen aufgezeichneten Normierten Signale F_n beträgt somit $\Delta F_n = 0,002 \text{ ‰}$ USFS 461. Dies entspricht einer relativen Abweichung von 0,1 % bezogen auf das bei einer Verstärkung von 31 % gemessene Signal von $F_n = 1,929 \text{ ‰}$ USFS 461.

Abbildung 5-7 zeigt die Auswertung des Zusammenhangs zwischen der Leuchtdichte und der im Messsystem hinterlegten linearen Skala über mehrere Größenordnungen für die in Abbildung 5-6 dargestellten Ergebnisse. Die gepunktet dargestellte Gerade veranschaulicht den mittels linearer Regression bestimmten Zusammenhang von $0,012 \text{ ‰ USFS 461 pro cd/m}^2$. Wie eingangs erwähnt, bezieht sich dieser Zusammenhang auf die Emission des Fluoreszenzstandards USFS 461 bei dessen Beleuchtung mit Licht bei 405 nm und einer Bestrahlungsstärke von $1,2 \text{ W/mm}^2$ in der Ebene des Bodens der Probenkammer. Die geringe Abweichung der über mehrere Größenordnungen aufgezeichneten Messwerte veranschaulicht die hohe Qualität der im Messsystem hinterlegten Linearisierung der Detektorkennlinie nach der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Methode.

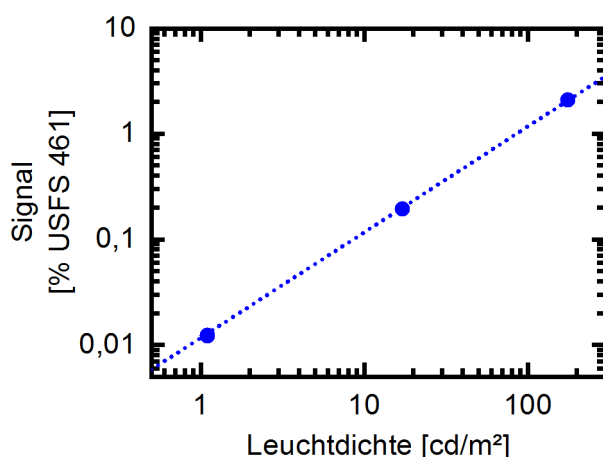


Abbildung 5-7: Auswertung des Zusammenhangs zwischen Leuchtdichte und der im Messsystem hinterlegten linearen Skala über mehrere Größenordnungen.

5.4 Laterale Auflösung

Der nachfolgende Abschnitt fasst die Untersuchung der lateralen Auflösung des in Abschnitt 4.1 beschriebenen 2D-Laserscanners zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse zusammen.

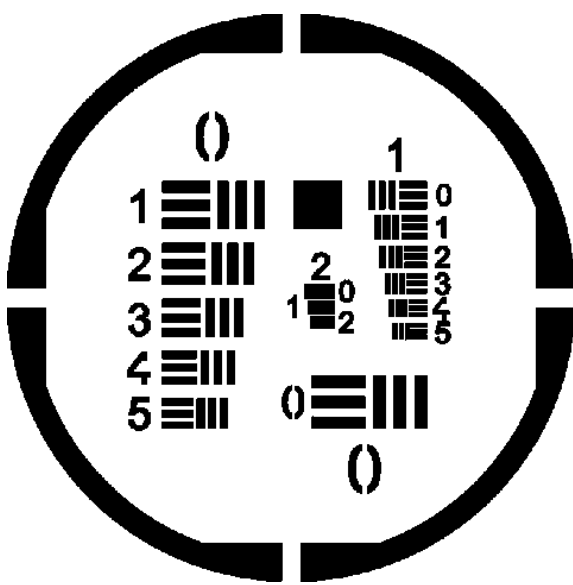
5.4.1 Methode

Zur Bestimmung der lateralen Auflösung wird ein bekanntes Muster mit dem entwickelten Messsystem analysiert. Durch den Vergleich des aufgezeichneten Fluoreszenzbilds mit dem bekannten Referenzmuster kann somit die kleinste noch aufzulösende Struktur bestimmt werden.

Als Referenzmuster kommen Proben mit einer im Wellenlängenbereich des Messsystems fluoreszierenden Struktur auf nicht fluoreszierendem Untergrund in Frage. Da das entwickelte Messsystem bis zu 50 Linien pro Sekunde aufzeichnet, eignen sich zur Bestimmung der lateralen Auflösung nur Proben mit einer schnellen Fluoreszenzantwort. Ein Nachleuchten des fluoreszierenden Materials durch Fluoreszenzabklingzeiten im Bereich von wenigen Millisekunden führt zu einem

erhöhten Untergrundsignal außerhalb der fluoreszierenden Bereiche und somit zu einer Verfälschung des Ergebnisses. Aus diesem Grund haben sich mit Seltenerdionen dotierte Gläser [98] sowie ein kommerziell angebotenes, fluoreszierendes Auflösungstestbild (Edmund Optics, #57-855) als nicht geeignet erwiesen.

Zur Bestimmung der lateralen Auflösung wird in der vorliegenden Arbeit eine mit einem Testmuster strukturierte Blende auf dem in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Fluoreszenzstandard platziert. Die Blende besteht aus einem dünnen Stahlblech. Die Kontur des Testmusters wurde durch einen externen Dienstleister mittels eines Ätzprozesses auf das Stahlblech übertragen. Abbildung 5-8 zeigt das auf das Stahlblech übertragene Testmuster. Die Breite der durch den Ätzprozess aus dem Stahlblech entfernten Schlitzte wurde durch einen externen Dienstleister mit einem Koordinatenmessgerät (Werth Messtechnik GmbH, VideoCheck IP 400 3D CNC) bestimmt. Die maximale Abweichung der Breite der horizontal angeordneten Schlitzte beträgt 15 %, die maximale Abweichung der Breite der senkrecht angeordneten Schlitzte beträgt 20 %.



Gruppe	Element	Linienbreite [mm]
0	0	1,00
	1	0,90
	2	0,89
	3	0,79
	4	0,63
	5	0,56
1	0	0,50
	1	0,45
	2	0,40
	3	0,35
	4	0,32
	5	0,28
2	0	0,250
	1	0,225
	2	0,200

Abbildung 5-8: Zur Bestimmung der lateralen Auflösung verwendetes Testmuster. Das links dargestellte Muster wurde mittels eines Ätzprozesses auf eine Stahlscheibe übertragen. Zur Analyse der lateralen Auflösung wird die so erzeugte strukturierte Blende auf einem fluoreszierenden Untergrund platziert. Die in der Tabelle angegebenen Linienbreiten beschreiben sowohl die Breite der schwarz dargestellten Linien als auch den Abstand zwischen den schwarz dargestellten Linien.

Die in Abbildung 5-8 dunkel dargestellten Bereiche wurden während des Ätzprozesses aus dem Stahlblech entfernt. Bei der im entwickelten Messsystem eingesetzten Beleuchtungswellenlänge zeigt Stahl keine Eigenfluoreszenz. Durch die Stahlblende bedeckte Bereiche erscheinen im Fluoreszenzbild somit dunkel. Liegt die Stahlblende auf einem fluoreszierenden Untergrund, kann das Untergrundmaterial lediglich an den Stellen durch das Messsystem zur Fluoreszenz angeregt werden, an denen der Stahl während des Ätzprozesses entfernt wurde.

Wie in Abschnitt 5.2 erläutert, können durch Anpassung der Verstärkung des als Detektor verwendeten Photomultipliers Fluoreszenzsignale über einen Dynamikbereich von sechs Größenordnungen aufgezeichnet werden. Zur Charakterisierung der lateralen Auflösung bei verschiedenen

Verstärkungseinstellungen werden oberhalb des mit der strukturierten Blende bedeckten Fluoreszenzstandards verschiedene Neutraldichtefilter platziert.

Zur zusätzlichen Charakterisierung der durch die Detektoroptik erfassten Fläche wird auf der Ebene des Bodens der Probenkammer eine homogen leuchtende Fläche platziert. Zur Auswertung der durch den Detektor erfassten Fläche wird die leuchtende Fläche mittels einer Blende schrittweise verkleinert. Der Blendendurchmesser, ab dem das Detektorsignal abfällt, entspricht der Fläche, die durch den Detektor erfasst wird. Als homogen leuchtende Fläche wird das bereits in Abschnitt 5.3 verwendete Leuchtdichtenormal genutzt. Für die Durchführung dieses Experiments wird der Anregungslaser nicht benötigt und bleibt somit ausgeschaltet. Der eingestellte Blendendurchmesser wird mit einem Messschieber bestimmt. Um Fehler durch eine Veränderung der Position des Leuchtdichtestands während der Anpassung des Blendendurchmessers zu vermeiden, wird nach jeder Änderung der Blende mit dem Scannersystem ein Bild der leuchtenden Fläche aufgezeichnet. Innerhalb dieser Bilder wird anschließend das Maximum des aufgezeichneten Signalverlaufs innerhalb der leuchtenden Fläche ausgewertet. Eine Verringerung des Blendendurchmessers auf Werte kleiner der durch den Detektor erfassten Fläche, führt zu einer Abnahme des maximal erfassten Signals.

5.4.2 Ergebnisse

Abbildung 5-9 zeigt die Auswertung der mit dem entwickelten 2D Fluoreszenz-Laserscanner aufgezeichneten Fluoreszenzbilder des Testmusters. Die rechts dargestellten Diagramme zeigen jeweils die Auswertung der im Element 2,2 des Testmusters zusammengefassten Linienpaare. Der Abstand zwischen den Mittelpunkten der fluoreszierenden Linien beträgt hier 400 μm .

Wie in Abbildung 5-9 zu erkennen, wird bei der Analyse der horizontal nebeneinander angeordneten Linienpaare $L_{h,x}$ ein Kontrast von besser als 1:3 zwischen fluoreszierenden und nicht fluoreszierenden Bereichen über den gesamten Dynamikbereich erreicht. Bei der Analyse der senkrecht übereinander angeordneten Linienpaare $L_{s,x}$ wird ein Kontrast von besser 1:1,7 erreicht. Der abweichende Kontrast je nach Ausrichtung der Linienpaare kann mit der Art der Bildaufzeichnung erklärt werden. Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, zeichnet der entwickelte Fluoreszenz-Laserscanner Bilder durch die zeilenweise Abrasterung der Oberfläche mittels eines 2-Achs-Scannermoduls auf. Die Auswertung der in der Abbildung senkrecht angeordneten Linienpaare $L_{s,x}$ zeigt den Kontrast in Richtung der schnellen Scanachse, während die Auswertung der horizontal angeordneten Linienpaare $L_{h,x}$ den Kontrast entlang der langsamen Scanrichtung zeigt.

Die Fluoreszenzsignale des zur Aufzeichnung von Abbildung 5-9(c) analysierten Testmusters sind über vier Größenordnungen schwächer als die zur Aufzeichnung von Abbildung 5-9(a) analysierten Signale. Wie in Abschnitt 5.2 erläutert, wird zur Aufnahme schwacher Fluoreszenzsignale neben der Laserleistung auch die Verstärkung des Detektors erhöht. Der Vergleich der Auswertungen der Linienmuster in Abbildung 5-9(a) und (c) zeigt zwar eine Zunahme des Rauschens mit zunehmender Detektorverstärkung, es ist jedoch keine signifikante Änderung des zeitlichen Ansprechverhaltens des verwendeten Detektors mit zunehmender Verstärkungseinstellung zu erkennen.

Der Einfluss des Strahlprofils des Anregungslasers sowie des Ansprechverhaltens des Detektors auf die erreichbare Ortsauflösung wird im nachfolgenden Abschnitt 5.6 ausführlich diskutiert.

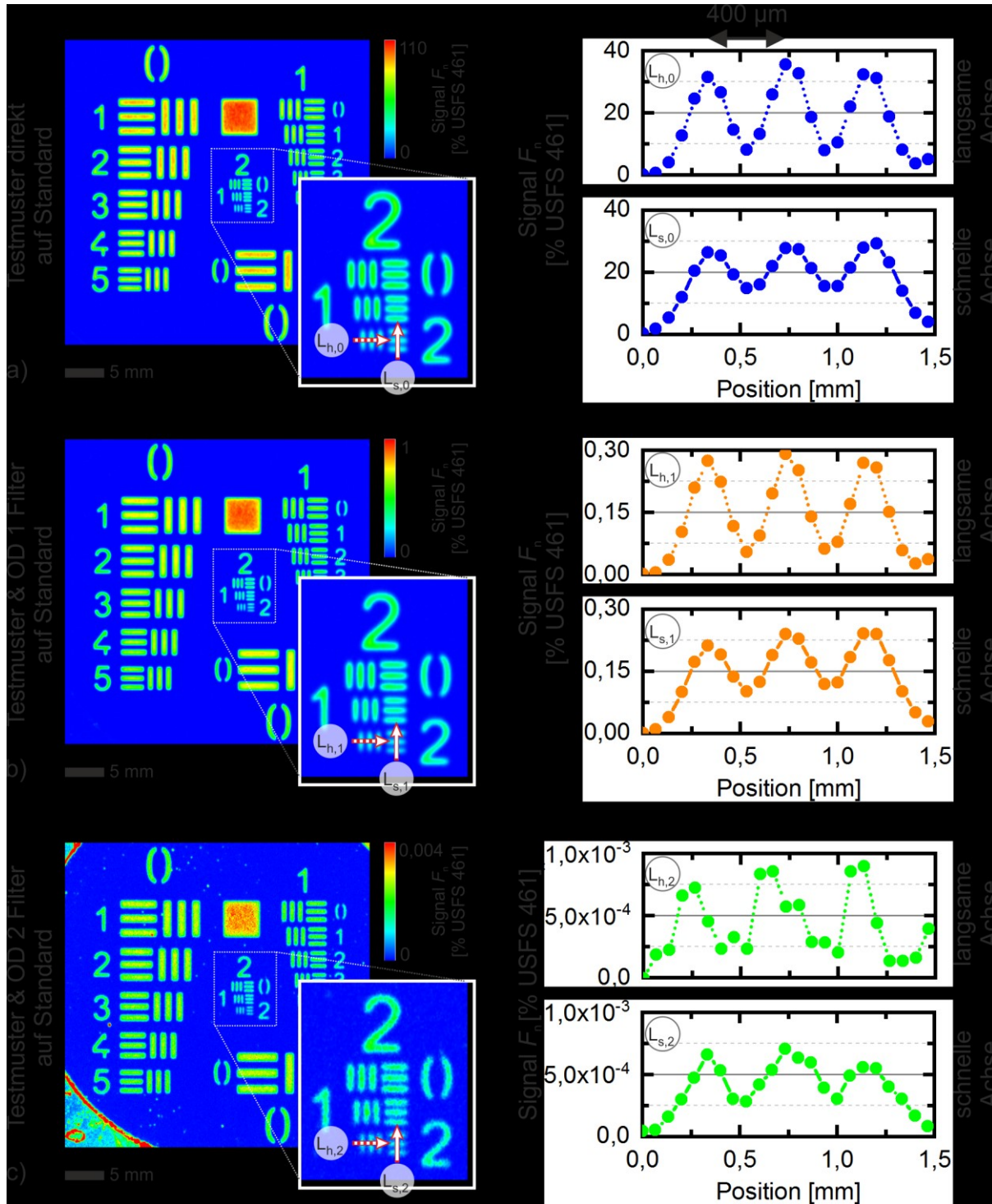


Abbildung 5-9: Auswertung der lateralen Auflösung des entwickelten Messsystems. Dargestellt ist die Auswertung bei drei verschiedenen Sensitivitätseinstellungen. Zur Abdeckung des gesamten Dynamikbereichs des Messsystems wurden oberhalb des mit der strukturierten Blende bedeckten Fluoreszenzstandards verschiedene Neutraldichtefilter platziert. Die Diagramme zeigen jeweils die Auswertung der kleinsten auf dem Testmuster enthaltenen Struktur sowohl in Richtung der langsamen als auch der schnellen Scanachse.

Wie im Methodenteil beschrieben, wurde zusätzlich zur Analyse des erzeugten fluoreszierenden Testmusters die durch den Detektor erfasste Fläche bestimmt. Hierzu wurde der Durchmesser einer Blende auf einer homogen leuchtenden Fläche schrittweise verringert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 5-10 zusammengefasst.

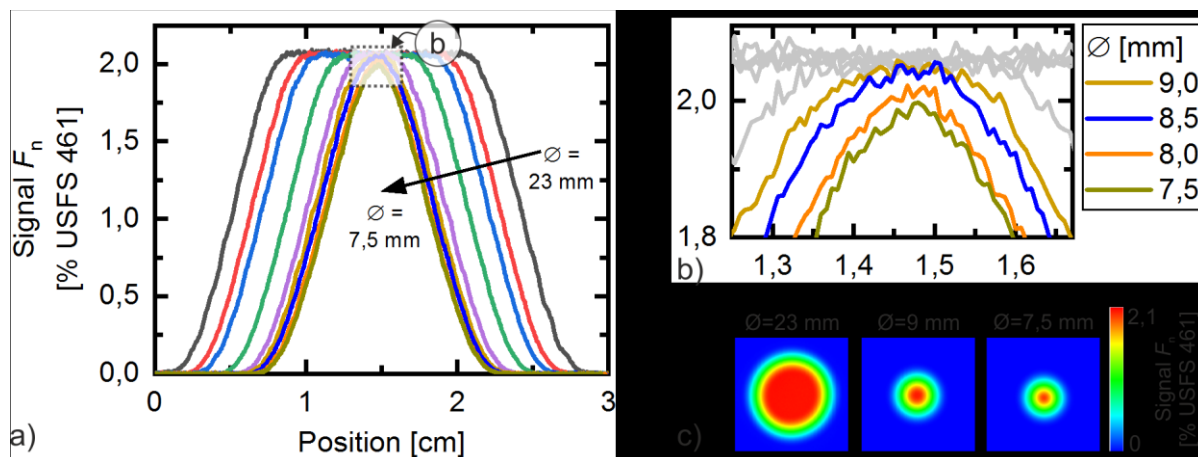


Abbildung 5-10: Analyse der durch den Detektor erfassten Fläche. Zur Bestimmung der Fläche wurde der Durchmesser einer homogen leuchtenden Fläche schrittweise verkleinert. Dargestellt sind beispielhaft die Aufnahmen dreier leuchtenden Flächen mit unterschiedlichem Durchmesser \varnothing (c). Zusätzlich ist die Auswertung des Signalverlaufs entlang des Durchmessers der leuchtenden Flächen dargestellt (a & b). In der vergrößerten Darstellung (b) ist zu erkennen, dass das maximal aufgezeichnete Signal für Flächen mit einem Durchmesser kleiner 8,5 mm abnimmt.

Wie in der vergrößerten Darstellung in Abbildung 5-10(b) zu erkennen, nimmt das Maximum des durch den Detektor aufgezeichneten Signals ab einem Durchmesser der Blende von kleiner 8,5 mm ab. Dies bedeutet, dass der Detektor eine Fläche mit einem Durchmesser von ca. 8,5 mm auf der Ebene der Bodenplatte erfasst. Somit ist der vom Detektor beobachtete Bereich deutlich größer als die durch den Laser zur Fluoreszenz angeregte Fläche.

Zusammenfassend können somit mit der innerhalb der vorliegenden Arbeit verwendeten Version des entwickelten 2D Fluoreszenz-Laserscanners fluoreszierende Strukturen auf einem nicht fluoreszierenden Untergrund mit einem Linienabstand von 400 μm mit einem Kontrast von besser 1:1,7 aufgelöst werden. Es ist zu beachten, dass auch deutlich kleinere Strukturen als Fluoreszenzsignal erfasst werden. In diesem Fall können die Strukturen jedoch nicht mehr aufgelöst werden. Das heißt, es kann nicht darauf zurückgeschlossen werden, ob das detektierte Fluoreszenzlicht von einer oder mehreren Quellen ausgeht.

5.5 Positionsabhängigkeit des detektierten Signals

Die Kenntnis über den Einfluss der Probenposition innerhalb des Sichtfelds eines bildgebenden Messsystems ist eine zwingende Voraussetzung für die quantitative Auswertung von z. B. Fluoreszenzbildern.

Der vorliegende Abschnitt beschreibt die Charakterisierung der Positionsabhängigkeit des detektierten Fluoreszenzsignals für den im Abschnitt 4.2 beschriebenen 1D Laserscanner zur orts aufgelösten Inline-Fluoreszenzanalyse. Die Charakterisierung wurde sowohl für den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Fluoreszenzstandard als auch für in der adressierten Anwendung typische Proben durchgeführt.

5.5.1 Methode

Zur Analyse des Sichtfelds des 1D Scannersystems wird die Optikeinheit auf einem Gabelstapler installiert. Der Abstand zwischen Unterseite der Optikeinheit und der Probenoberfläche beträgt 1,45 m. Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, rastert der 1D Laserscanner eine Linie unterhalb der Optikeinheit ab. Zur Charakterisierung des Einflusses der Position einer Probe innerhalb des Sichtfelds auf das detektierte Fluoreszenzsignal werden Proben an unterschiedlichen Positionen analysiert. Hierzu werden die Proben mittels eines Lineartischs durch das Sichtfeld des Scanners bewegt.

Als Proben werden typische Blechsorten zur Herstellung von Automobilkarosserien verwendet. Abbildung 5-11 zeigt Mikroskopaufnahmen der Oberflächentextur der in den nachfolgenden Versuchen verwendeten Bleche. Die Bilder wurden mit einem konfokalen 3D-Laser-Scanning-Mikroskop (Keyence, VK 9700) aufgezeichnet.

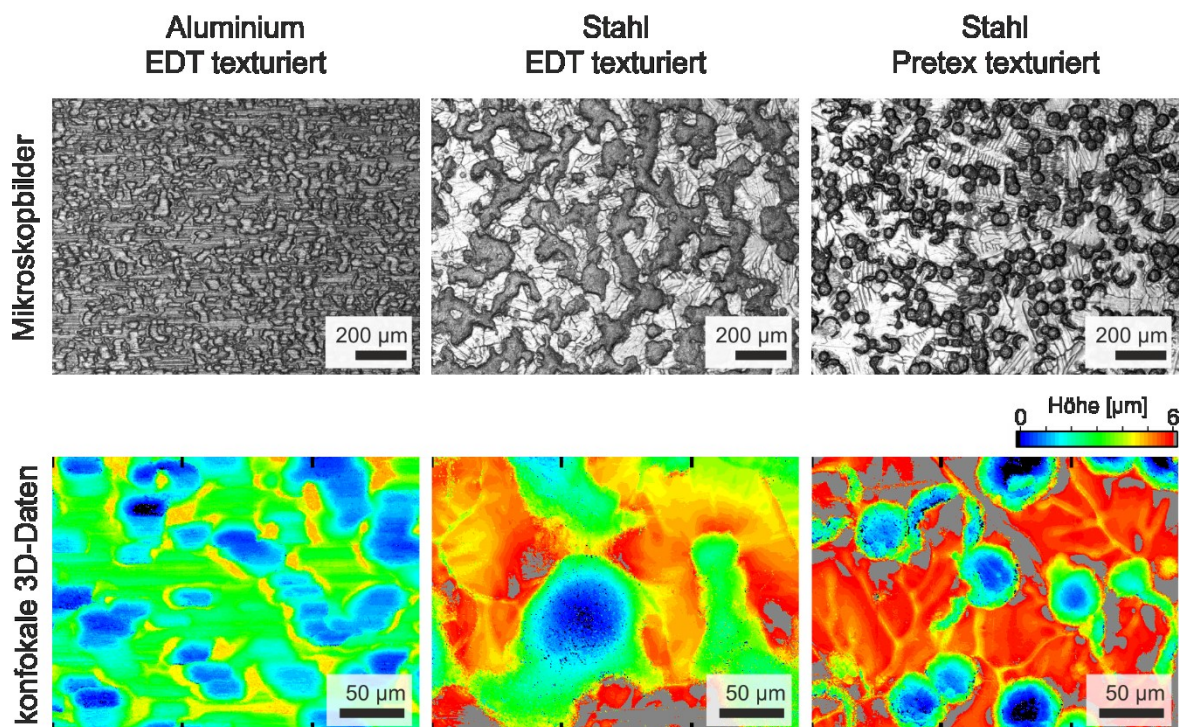


Abbildung 5-11: Mikroskopbilder der Oberflächentextur der verwendeten Blechsorten. Die Bilder wurden mit einem konfokalen 3D-Laser-Scanning-Mikroskop aufgenommen.

Vor der Beschichtung werden alle Bleche auf eine Größe von $80 \times 80 \text{ mm}^2$ zugeschnitten und anschließend mit Heptan gereinigt.

Zur Charakterisierung der Positionsabhängigkeit des detektierten Fluoreszenzsignals werden die Bleche mit dem Umformöl KTL N 16 beschichtet. Hierbei werden sowohl geschlossenen Schmiermittelschicht als auch Schichten bestehend aus einzelnen Öltröpfchen präpariert. Die Präparation der geschlossenen Schichten erfolgt, wie im Abschnitt 6.1.1 beschrieben, mit einer mit Aluminiumfolie umhüllten Gummirolle. Die Beschichtung mit Öltröpfchen erfolgt, wie in Abschnitt 7.2.1 beschrieben, mit einer Sprühdüse.

Abbildung 5-12 zeigt beispielhaft Fluoreszenzbilder von vier zur Charakterisierung der Positionsabhängigkeit verwendeten Proben. Die Fluoreszenzaufnahmen zeigen die Verteilung des Umformöls KTL N 16 auf EDT texturierten Aluminiumblechen. Probe 1 und 4 wurden jeweils mit $0,6 \text{ g/m}^2$, Probe 3 mit $1,2 \text{ g/m}^2$ und Probe 2 mit $1,7 \text{ g/m}^2$ beschichtet.

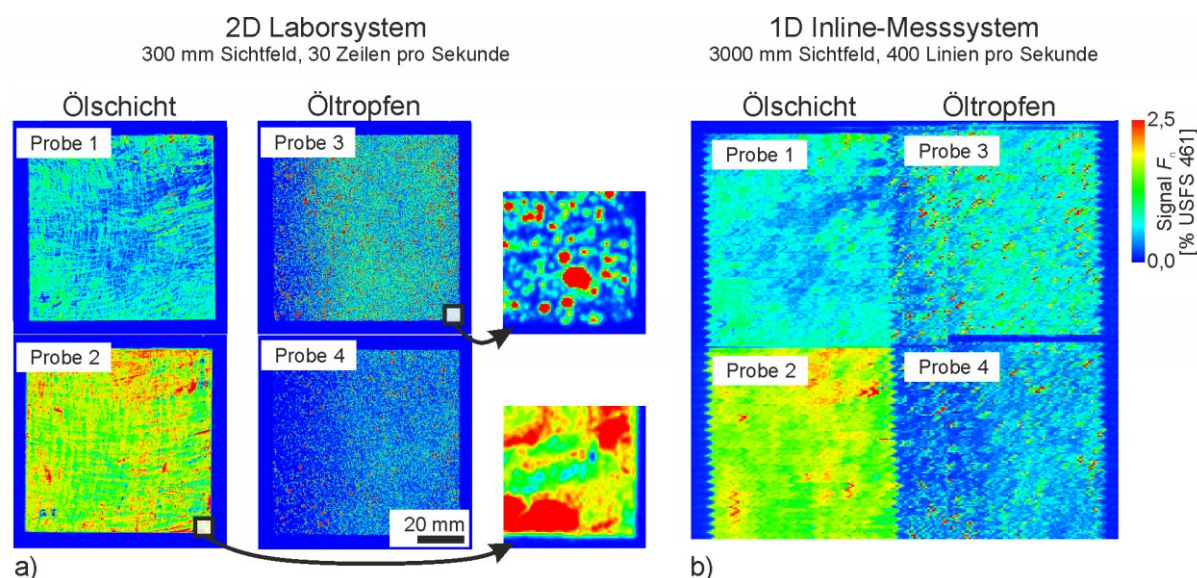


Abbildung 5-12: Fluoreszenzaufnahmen von vier zur Kalibrierung verwendeten Proben. Die Bilder derselben Proben wurden sowohl mit dem 2D Laborsystem (a) als auch mit dem 1D Inline-System (b) aufgenommen. Der Unterschied zwischen der Herstellung der Schmiermittelschichten als geschlossener Film durch Aufrollen und einzelnen Tropfen durch Aufsprühen des Schmiermittels ist in den mit dem Laboraufbau aufgezeichneten Bildern (a) deutlich zu erkennen.

Die in Abbildung 5-12(a) dargestellten Bilder wurden mit dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen 2D Laborsystem aufgenommen. In diesen Fluoreszenzbildern ist der Unterschied zwischen der Herstellung von geschlossenen Schichten durch Aufrollen sowie einzelner Tropfen durch Aufsprühen des Schmiermittels deutlich zu erkennen. Die mit dem 1D Inline-Messsystem aufgenommenen Fluoreszenzbilder derselben Proben sind in Abbildung 5-12(b) dargestellt.

5.5.2 Ergebnisse

Abbildung 5-13 vergleicht Fluoreszenzbilder derselben Proben an unterschiedlichen Positionen innerhalb des Sichtfelds des 1D Fluoreszenz-Laserscanners.

Zur Aufzeichnung der in Abbildung 5-13 beispielhaft gezeigten Fluoreszenzbilder wurden die beölten, EDT texturierten Aluminiumbleche verwendet, die in Abbildung 5-12 vergrößert dargestellt sind. Zusätzlich ist in den Fluoreszenzbildern der in der vorliegenden Arbeit verwendete Fluoreszenzstandard als kreisförmiges Objekt rechts neben den beölten Blechen zu erkennen.

Wie in Abbildung 5-13 zu erkennen, ermöglicht der innerhalb der Arbeit entwickelte Inline-Laserscanner die Analyse von Proben innerhalb eines Winkelbereichs von $\theta_{\max} = 88^\circ$. Bei der zur Durchführung der Versuche umgesetzten Installation der Optikeinheit in einer Höhe von $h_L = 145 \text{ cm}$ oberhalb der Probenoberfläche wird somit ein Sichtfeld von über drei Metern erfasst.

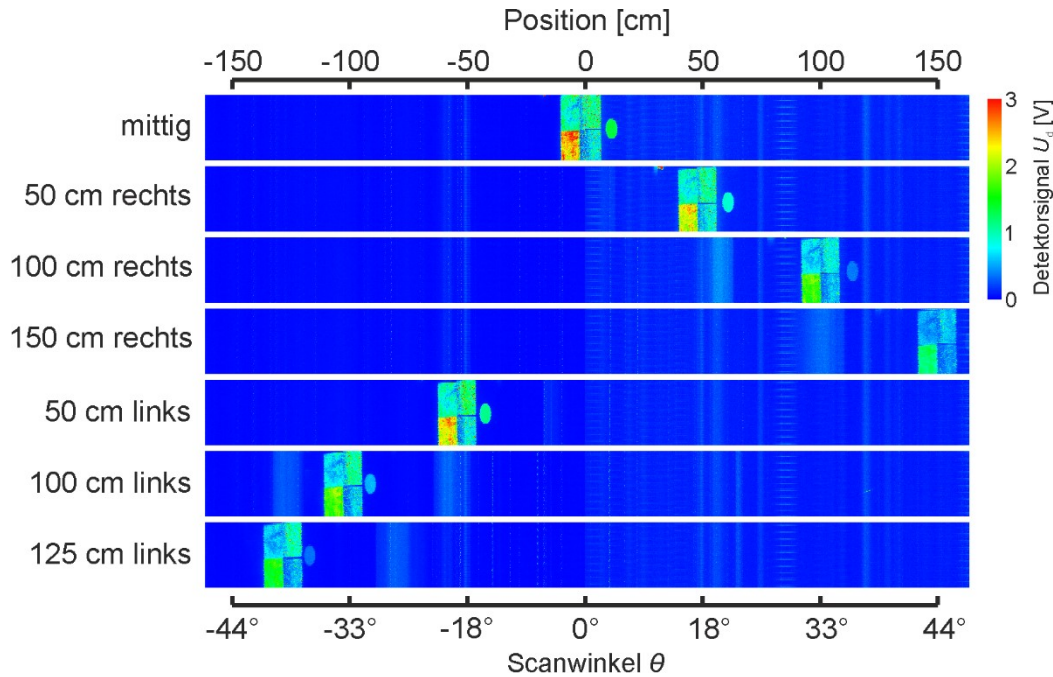


Abbildung 5-13: Analyse des Sichtfeldes des 1D Fluoreszenz-Laserscanners. Die Fluoreszenzbilder zeigen die Rohdaten der Analyse derselben Proben an unterschiedlichen Positionen innerhalb des Sichtfeldes. Durch die Installation der Optikeinheit in einer Höhe von $h_{\perp} = 145$ cm oberhalb der Probenoberfläche wird ein Sichtfeld von 300 cm erreicht.

Der Vergleich der in Abbildung 5-13 dargestellten Fluoreszenzbilder zeigt eine Abnahme des detektierten Fluoreszenzsignals in Abhängigkeit der Probenposition. Die Auswertung dieses Randabfalls als Funktion des Scanwinkels θ ist in Abbildung 5-14 für verschiedene Proben dargestellt.

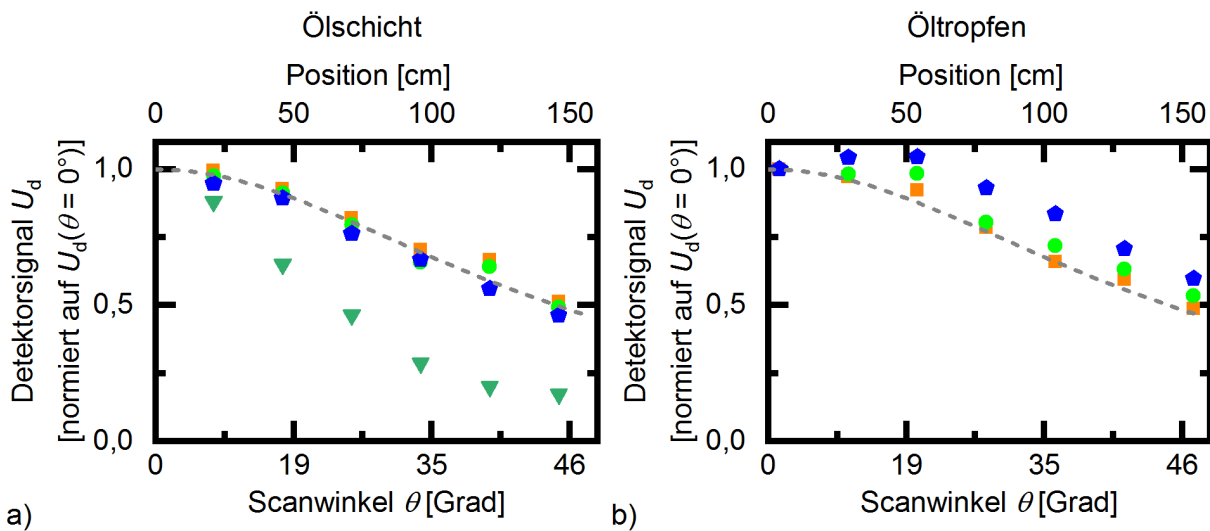


Abbildung 5-14: Auswertung des Fluoreszenzsignals bei Betrachtung derselben Proben unter verschiedenen Scanwinkeln θ . Die Diagramme zeigen die Ergebnisse für geschlossene Schmiermittelschichten (a) sowie für einzelne Schmiermitteltropfen (b), die auf verschiedenen Metalloberflächen aufgetragen wurden. Für diesen Versuch wurde das Umformöl KTL N 16 auf EDT texturiertes Aluminium (■), EDT texturierten Stahl (●) sowie Pretex texturierten Stahl (◆) aufgetragen. Zusätzlich zeigt das linke Diagramm (a) die Ergebnisse der Analyse des Fluoreszenzstandards USFS 461 (▼). Die gestrichelte Linie (---) visualisiert den nach dem Abstandsgesetz theoretisch zu erwartenden Signalverlauf.

Die Ergebnisse in Abbildung 5-14(a) zeigen, dass bei Betrachtung geschlossener Schmiermittelschichten die Abnahme des Fluoreszenzsignals als Funktion des Scanwinkels unabhängig von der Textur der Oberfläche ist.

Das Abstandsgesetz besagt, dass die durch einen Detektor erfasste Bestrahlungsstärke bei Betrachtung einer isotropen Punktquelle umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstands zur Quelle abnimmt [99]. Der Abstand h_θ zwischen Detektorapertur und Probe als Funktion des Scanwinkels θ wird beschrieben durch

$$h_\theta = \frac{h_\perp}{\cos \theta}, \quad (5.3)$$

wobei h_\perp den durch die Installationshöhe vorgegebenen minimalen Abstand senkrecht zwischen Detektor und Probenoberfläche beschreibt. Bei Berücksichtigung des durch Formel 5.3 beschriebenen winkelabhängigen Probenabstands ergibt sich der in Formeln 2.32 bis 2.34 eingeführte Geometriefaktor $G_{\text{In}}(\theta)$ zur Beschreibung des durch ein Messsystem erfassten Anteil der Fluoreszenz-emission P_{Fl} als Funktion des Scanwinkels θ aus dem Abstandsgesetze zu

$$G_{\text{In}}(\theta) \propto \cos(\theta)^2. \quad (5.4)$$

Der nach Formel 5.4 theoretisch zu erwartende Signalverlauf ist in den Diagrammen in Abbildung 5-14 als gestrichelte Linie dargestellt. Die Abbildung 5-14(a) gezeigten experimentellen Ergebnisse der Analyse geschlossener fluoreszierender Schichten korrelieren gut mit diesem auf Grund des Abstandsgesetzes theoretisch zu erwartenden Signalverlauf.

Abbildung 5-14(b) zeigt die Ergebnisse der Analyse fluoreszierender Tröpfchen auf verschiedenen texturierten Metalloberflächen. Die Ergebnisse für EDT texturierte Stahl- und Aluminiumoberflächen korrelieren ebenfalls gut mit der durch Formel 5.4 beschriebenen theoretisch zu erwartenden Abnahme des detektierten Fluoreszenzsignals als Funktion des Scanwinkels.

Die Ergebnisse der Analyse von Öltröpfchen auf Stahloberflächen mit Pretex Textur weichen von dem auf Grund des Abstandsgesetzes zu erwartenden Signalverlauf ab. Wie in den Mikroskopbildern in Abbildung 5-11 zu erkennen, besteht die Pretex texturierte Oberfläche aus einer Vielzahl halbkugelförmiger Vertiefungen. Eine mögliche Ursache für den im Vergleich zu den anderen untersuchten Proben geringeren winkelabhängigen Signalabfall sind Mehrfachreflexionen des Anregungslichts zwischen der gekrümmten Stahloberfläche und der Grenzfläche zwischen Tropfen und Luft. Diese Mehrfachreflexionen innerhalb der Tropfen führen zu einer Verlängerung der optischen Weglänge l und somit zu einer Zunahme des innerhalb des Tropfens erzeugten Fluoreszenzlichts. Eine detaillierte Analyse dieses speziell bei Tropfen oberhalb reflektierender Untergründe auftretenden Effekts der Lichtleitung innerhalb der fluoreszierenden Schicht wird in Abschnitt 7.4 beschrieben.

Die in Abbildung 5-14(a) gezeigten Ergebnisse der Analyse des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Fluoreszenzstandards USFS 461 weichen ebenfalls von dem nach Formel 5.4 zu erwartenden Signalverlauf ab. Die in Abbildung 5-14(a) zu erkennende starke Winkelabhängigkeit muss beim Vergleich von auf den Standard normierten Fluoreszenzsignalen beachtet werden, wenn deren Rohdaten mit unterschiedlichen optischen Systemen aufgezeichnet wurden. Eine detaillierte Analyse der Nutzung des Fluoreszenzstandards zum Vergleich unterschiedlicher Messsysteme wird in Abschnitt 6.6 vorgestellt. Als Teil dieser Untersuchungen wurde die winkelabhängige Abstrahlcharakteristik des verwendeten Fluoreszenzstandards analysiert. Die in Abbildung 6-14 dargestellten Ergebnisse zeigen eine senkrecht zur Oberfläche ausgerichtete Abstrahlcharakteristik. Auf Grund dieser gerichteten Abstrahlcharakteristik weicht die Winkelabhängigkeit des detektierten Signals von dem durch Formel 5.4 beschriebenen Signalverlauf für Proben mit isotroper, also nicht gerichteter, Abstrahlcharakteristik ab.

5.6 Diskussion der Charakterisierung der Fluoreszenzmesssysteme

In den Abschnitten 5.1 bis 5.5 wurden Methoden zur Charakterisierung der wesentlichen Eigenschaften bildgebender Fluoreszenzmesssysteme vorgestellt. Die Methoden wurden jeweils zur Charakterisierung eines der innerhalb der vorliegenden Arbeit entwickelten Fluoreszenz-Laserscanner angewendet.

Alle vorgeschlagenen Methoden nutzen den in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen kommerziell erhältlichen Festkörper Fluoreszenzstandard USFS 461. Die vorgeschlagene Normierung aller Fluoreszenzsignale auf die Emission dieses Fluoreszenzstandards ermöglicht den direkten Vergleich bei verschiedenen Systemeinstellungen aufgezeichneter Signale über den gesamten Dynamikbereich des Messsystems. Die in den vorangehenden Abschnitten dargestellten Ergebnisse zeigen, dass der vorgeschlagene Standard zur Charakterisierung der Stabilität des Messsystems, zur Linearisierung der Kennlinie des Messsystems sowie zur Analyse der lateralen Auflösung geeignet ist. Ein weiterer Vorteil der Nutzung dieses Fluoreszenzstandards gegenüber z. B. Farbstofflösungen sind die für die praktische Anwendung wichtigen Eigenschaften kommerzielle Verfügbarkeit sowie robuste Bauform. Somit ist der vorgeschlagene Standard sehr gut für die Charakterisierung bildgebender Fluoreszenzsensoren im industriellen Umfeld geeignet.

Ein Nachteil des vorgeschlagenen Standards ist, dass eine einfach direkte Rückführbarkeit auf SI-Einheiten oder internationale Standards nicht möglich ist. Eine Möglichkeit zur rückführbaren Charakterisierung von Fluoreszenzmesssystemen bietet die separate Charakterisierung der Anregungs- sowie der Detektionsoptik. Auf Seite der Anregungsoptik können der Strahldurchmesser sowie die Laserleistung rückführbar charakterisiert werden. Die Verwendung eines Leuchtdichtenormals ermöglicht die rückführbare Charakterisierung der Detektionsoptik.

Nachfolgend wird beispielhaft die Möglichkeit zur Anwendung der Ergebnisse des in Abschnitt 5.3 beschriebenen Bezugs des Detektorsignals auf lichttechnische SI-Einheiten zur Abschätzung der Strahlungsleistung am Detektor während der Analyse schwach fluoreszierender Proben gezeigt.

Die Ergebnisse in Abschnitt 6.3.2 zeigen, dass die Nachweisgrenze des entwickelten 2D Fluoreszenz-Laserscanners die Auswertung von Signalen in der Größenordnung von $F_n = 10^{-3} \text{ ‰}$ der Emission des Fluoreszenzstandards USFS 461 ermöglicht. Unter Anwendung des in Abschnitt 5.3 ermittelten Zusammenhangs entspricht dies einer Leuchtdichte von etwa $0,034 \text{ cd/m}^2$ in der Ebene des Bodens der Probenkammer. Der von der Oberfläche eines Lambertstrahlers mit Leuchtdichte L_1 und Fläche A_1 auf eine zu dieser parallel ausgerichteten Oberfläche der Fläche A_2 übertragene Lichtstrom $\Phi_{v\,1,2}$ wird beschrieben durch

$$\Phi_{v\,1,2} = A_1 L_1 \frac{A_2}{r^2}, \quad (5.5)$$

wobei r den Abstand der Flächen beschreibt [100].

Für den in der vorliegenden Arbeit verwendeten 2D-Laserscanner beträgt der Abstand zwischen Probe und Detektor in etwa $r = 45 \text{ cm}$. Aus der Apertur der Detektoroptik von einem Zoll ergibt sich eine beleuchtete Fläche von $A_2 = 5,1 \text{ cm}^2$. Wie in Abschnitt 5.4.2 gezeigt beträgt die durch den Detektor erfasste leuchtende Fläche etwa $A_1 = 0,57 \text{ cm}^2$. Unter Annahme dieser Abschätzungen ergibt sich nach Formel 5.5 bei einer Leuchtdichte von $L_1 = 0,034 \text{ cd/m}^2$ in der

Ebene des Bodens der Probenkammer ein Lichtstrom von $\Phi_{v,1,2} = 4,86 \times 10^{-9} \text{ lm}$ auf den Detektor. Unter Anwendung von Formel 5.2 entspricht dies einer Lichtleistung von $\Phi_{e,1,2} = 88 \text{ pW}$. Laut Datenblatt des verwendeten Photomultipliers beträgt die Kennlinie des Detektormoduls 26 V pro nW Strahlungsleistung bei einer Detektorverstärkung von 100 %. Das bei einer Lichtleistung von $\Phi_e = 88 \text{ pW}$ zu erwartende Detektorsignal liegt mit 2,3 V somit mittig im vom Ausgangssignal des Detektors abgedeckten Spannungsbereich von 0 bis 4 V.

Die in Abschnitt 5.4 zusammengefassten Arbeiten zur Charakterisierung der lateralen Auflösung des entwickelten 2D Fluoreszenz-Laserscanners zeigen, dass fluoreszierende Strukturen mit einem Linienabstand von $400 \mu\text{m}$ mit einem Kontrast besser 1:1,7 über den gesamten Dynamikbereich des Messsystems aufgelöst werden können. Nachfolgend wird der Einfluss des Strahlprofils des Anregungslasers sowie das Ansprechverhalten des Detektors auf die erreichbare Ortsauflösung diskutiert.

Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, wird zur Beleuchtung der Proben ein Laserstrahl mit einem gaußförmigen Strahlprofil verwendet. Der Einfluss dieses Strahlprofils auf die erreichbare optische Auflösung kann durch die Anwendung eines Gauß-Filters auf das verwendete Testmuster abgeschätzt werden. Abbildung 5-15 zeigt den Vergleich des mit dem entwickelten Messsystem aufgezeichneten Fluoreszenzbilds mit dem auf Grund des Strahlprofils des Anregungslasers theoretisch zu erwartenden Fluoreszenzbild des Testmusters.

Zur Berechnung des in Abbildung 5-15(b) gezeigten zu erwartenden Fluoreszenzbild wurde mittels einer Software zur Bildverarbeitung ein Gauß-Filter mit einem Radius von $\sigma = 0,1 \text{ mm}$ auf die in Abbildung 5-15(a) dargestellten Rohdaten des Testmusters angewendet. Auf Grundlage der von einem externen Dienstleister durchgeführten Vermessung der Breite der in das Stahlblech eingebrachten Schlitzes wurde für die Berechnung eine Breite der horizontal angeordneten fluoreszierenden Streifen $L_{h,id}$ von $160 \mu\text{m}$ sowie eine Breite der vertikal angeordneten Streifen $L_{s,id}$ von $170 \mu\text{m}$ angenommen. Der Abstand der Mittelpunkte der Streifen zueinander wurde analog zur in Abbildung 5-8 gezeigten Vorlage mit $400 \mu\text{m}$ angenommen. Wie in den in Abbildung 5-15(d & e) gezeigten Vergleichen der normierten Signalverläufe zu erkennen, kann die Abnahme des Kontrastes zwischen fluoreszierenden und nicht fluoreszierenden Bereichen mit abnehmender Linienbreite hauptsächlich durch die Abtastung des Linienmusters mit dem verwendeten Laserstrahl mit gaußförmigem Strahlprofil begründet werden.

Die Intensität der Linienmuster weicht zwischen dem in Abbildung 5-15(b) gezeigten berechneten und dem in Abbildung 5-15(c) dargestellten gemessenen Fluoreszenzbild ab. Diese Abweichung ist in der gewählten Falschfarbendarstellung gut beim Vergleich der in der Gruppe 0 zusammengefassten Strukturen zu erkennen. Im mit dem 2D Laserscanner aufgezeichneten Fluoreszenzbild ist die Abnahme des Signals stärker als durch die Abtastung mit einem Laserstrahl mit gaußförmigen Strahlprofil zu erwarten. Eine mögliche Ursache für die Signalabnahme bei dünnen Linien ist das zeitliche Ansprechverhalten des verwendeten Detektors. Dies erklärt auch die geringere Intensität der in Richtung der schnellen Scanachse angeordneten Linienpaare $L_{s,x}$ im Vergleich zu den in Richtung der langsamen Scanachse angeordneten Linienpaare $L_{h,x}$. Das zeitliche Ansprechverhalten des verwendeten Detektors stellt somit den zweiten begrenzenden Faktor für den mit dem entwickelten Messsystem erreichbaren Kontrast und somit die erreichbare laterale Auflösung dar.

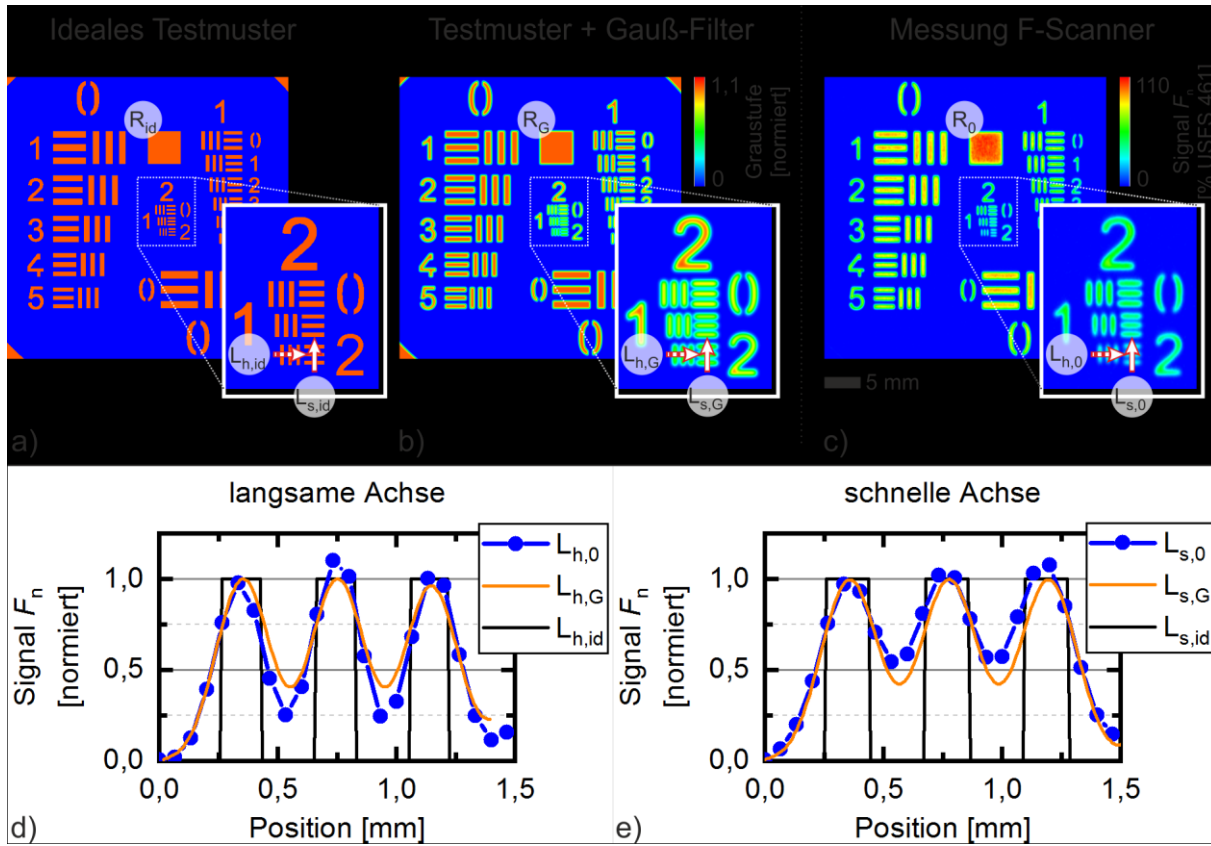


Abbildung 5-15: Vergleich des mit dem entwickelten Messsystem (F-Scanner) aufgezeichneten Fluoreszenzbilds mit dem auf Grund des Strahlprofils des Anregungslasers theoretisch zu erwartenden Fluoreszenzbild des Testmusters. Zur Berechnung des theoretisch zu erwartenden Fluoreszenzbilds wurde ein Gauß-Filter mit einem Radius von $\sigma = 0,1$ mm auf die Rohdaten des Testmusters angewendet.

Die nachfolgende Rechnung dient der Diskussion von Möglichkeiten zur Optimierung der Ortsauflösung des in Abschnitt 4.1 beschriebenen 2D Laserscanners zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse.

Der unter idealen Bedingungen bei Fokussierung mit einer Linse der Brennweite f erreichbare minimale Strahlradius $w_{f,id}$ eines Laserstrahls ist allgemein gegeben durch

$$w_{f,id} = \frac{\lambda f}{\pi w_0}, \quad (5.6)$$

wobei λ die Wellenlänge des Laserlichts und w_0 den Strahlradius an der Linse beschreiben [101, 102]. Die Abweichung realer Laserstrahlen von idealen Gauß-Strahlen wird durch die sogenannte Beugungsmaßzahl M^2 beschrieben. Der bei einer gegebenen Linse in der Praxis erreichbare minimale Strahlradius $w_{f,re}$ ergibt sich durch Erweiterung von Formel 5.6 zu

$$w_{f,re} = \frac{\lambda f}{\pi w_0} M^2 [102]. \quad (5.7)$$

Die Strecke, auf der sich der Strahlradius w eines gaußschen Strahls auf das $\sqrt{2}$ -fache seines Radius in der Strahltaille aufweitet, wird als Rayleighlänge z_R bezeichnet und ist gegeben durch

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} [102]. \quad (5.8)$$

Einsetzen des in Formel 5.7 definierten Strahlradius $w_{f,re}$ in Formel 5.8 ergibt

$$z_R = \frac{\lambda f^2 M^4}{\pi w_0^2}. \quad (5.9)$$

Die doppelte Rayleighlänge $2z_R$ wird typischerweise als Fokusslänge bzw. der Schärfentiefebereich eines Laserstrahls angegeben [101, 102].

Nach Formel 5.7 bzw. 5.9 wächst der Strahlradius w_f linear, die Rayleighlänge z_R jedoch quadratisch mit der Brennweite f der Fokusslinse. Die mit dem Laserscanner erreichbare Ortsauflösung nimmt folglich umgekehrt proportional zur Brennweite f zu, während der erreichbare Schärfentiefebereich umgekehrt proportional zum Quadrat der Brennweite f abnimmt. Somit muss bei der Auslegung des Laserscanners stets zwischen der durch den Strahlradius w_f begrenzten erreichbaren Ortsauflösung und dem durch die Rayleighlänge z_R begrenzten Sichtfeld abgewogen werden.

Nach Formel 5.7 betragen der mit den in der Arbeit verwendeten Komponenten erreichbare minimale Strahlradius $w_{f,r} = 193 \mu\text{m}$ sowie der nach Formel 5.9 bestimmte Schärfentiefebereich $2z_R = 580 \text{ mm}$. Diese Angaben decken sich mit dem in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen experimentell bestimmten Strahlradius des Anregungslasers auf der Ebene des Bodens der Probenkammer von ca. $200 \mu\text{m}$.

Zur Optimierung der lateralen Auflösung des Messsystems kann zur Fokussierung des Anregungslasers eine Linse mit einer Brennweite von $f = 500 \text{ mm}$ eingesetzt werden. Der bei dieser Brennweite erreichbare minimale Strahlradius beträgt $w_{f,r} = 130 \mu\text{m}$. Der Schärfentiefebereich beträgt bei Verwendung einer solchen Linse $2z_R = 258 \text{ mm}$. Dieser Schärfentiefebereich ist ausreichend zur Analyse von Proben innerhalb der in der vorliegenden Arbeit verwendeten 300 mm hohen Probenkammer. Zu beachten ist, dass wie in Abbildung 4-4 gezeigt, die entwickelte Optikeinheit auch zur Analyse größerer Bauteile, wie beispielsweise Automobil B-Säulen, eingesetzt wird. Zum Erreichen der hierfür benötigten größeren Sichtfelder kann die Optikeinheit auf verschiedenen Probenkammern bzw. Haltegerüsten mit einem Abstand zur Probe von über 1 m installiert werden. Bei Verwendung der Optikeinheit zur Analyse solcher großen Bauteile ist der Schärfentiefebereich von 258 mm bei einer Brennweite von $f = 500 \text{ mm}$ nicht mehr ausreichend.

Die Ergebnisse der in Abschnitt 5.5 zusammengefassten Arbeiten zeigen, dass die Positionsabhängigkeit des detektierten Fluoreszenzsignals der untersuchten planen Schichten dem nach dem quadratischen Abstandsgesetz zu erwartenden Signalverlauf entspricht und somit gut korrigiert werden kann. Lediglich die Positionsabhängigkeit des verwendeten Fluoreszenzstandards sowie fluoreszierender Schichten auf stark texturierten Oberflächen weichen vom nach dem Abstandsgesetz zu erwartenden Signalverlauf ab. Wie in Abschnitt 6.6 der vorliegenden Arbeit ausführlich beschrieben, muss diese beobachtete Positions- bzw. Winkelabhängigkeit auch beim Vergleich von normierten Fluoreszenzsignalen, die mit unterschiedlichen optischen Systemen aufgezeichnet wurden, berücksichtigt werden. Der Einfluss der Streueigenschaften der Oberfläche unterhalb fluoreszierender Schichten auf deren Fluoreszenzemission wird ausführlich in Abschnitt 7.3 der vorliegenden Arbeit beschrieben.

6 Kalibrierung von Fluoreszenzmesssystemen

Ein Ziel der Arbeit ist die Entwicklung und Bewertung von Methoden zur Kalibrierung von Fluoreszenzmesssystemen im industriellen Umfeld. Die nachfolgenden Abschnitte stellen die entwickelten Methoden vor. Alle Methoden wurden zur Kalibrierung des innerhalb der Arbeit aufgebauten 2D Fluoreszenz-Laserscanners angewendet. Abschließend werden die vorgestellten Methoden in Abschnitt 6.7 verglichen und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit im industriellen Umfeld bewertet.

6.1 Gravimetrische Kalibrierung

6.1.1 Methode

Für dieses Kalibrierverfahren werden im ersten Schritt Proben mit einer zunächst unbekannten Ölbelegung beschichtet. Anschließend wird die Ölbelegung und daraus resultierend die mittlere Schichtdicke d der aufgetragenen Ölschicht mit einer Feinwaage ermittelt. Auf Grund der unvermeidbaren Inhomogenität, der auf industriellen Oberflächen aufgetragenen Ölschichten, wird im Folgenden die mittlere Ölbelegung ρ_A zur Beschreibung der hergestellten Ölschichten verwendet. Die präparierte Ölbelegung ρ_A wird beschrieben durch

$$\rho_A = \frac{m_1 - m_0}{A}, \quad (6.1)$$

wobei A die Probenfläche, m_0 die Masse der Probe vor und m_1 die Masse der Probe nach der Beschichtung beschreibt. Die Unsicherheit der mittels Wägung bestimmten Ölbelegungen ist nach Anwendung der Fehlerfortpflanzung gegeben durch,

$$\Delta\rho_A = \frac{\Delta m_1}{A} + \frac{\Delta m_0}{A} + \frac{m_1 - m_0}{A^2} \Delta A, \quad (6.2)$$

wobei $\Delta m_{0,1}$ die Unsicherheit der Wägung und ΔA die Unsicherheit der Probenfläche beschreiben.

Zur eigentlichen Kalibrierung werden die gravimetrisch charakterisierten Proben mit dem Fluoreszenz-Laserscanner analysiert. Wie in Formel 2.35 beschrieben, wird das Detektorsignal hierbei auf das Signal bei Messung eines Fluoreszenzstandards normiert. Auf diese Weise kann ein geräteunabhängiges Fluoreszenzsignal F_n bestimmt werden. Zur Kalibrierung wird im aufgezeichneten Fluoreszenzbild der Mittelwert aller Pixel innerhalb der Probenfläche bestimmt.

Zur Bewertung der Kalibriermethode wird die durchschnittliche Abweichung zwischen der gravimetrisch bestimmten Referenzölbelegung $\rho_{A,r}$ und der sich, nach Anwendung der während der Kalibrierung gewonnenen Kennlinie, aus den Fluoreszenzmessungen ergebenden Ölbelegung $\rho_{A,f}$ bestimmt zu

$$\Delta\rho_{A,\emptyset} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\rho_{A,r_i} - \rho_{A,f_i}|, \quad (6.3)$$

wobei n die Anzahl der präparierten Proben bezeichnet.

Proben präparation

Zur Aufzeichnung der nachfolgenden Ergebnisse wurde Stahl mit Aluminium-Silizium-Beschichtung (thyssenkrupp Steel Europe AG) mit einer sehr glatten Oberfläche sowie schmelztauchverzinkter (engl. hot-dip galvanized) mittels Funkenerosion texturierter (engl. Electrical Discharge Texturing, kurz EDT) Stahl (voestalpine Stahl GmbH) verwendet. Zur Probenvorbereitung werden zunächst Bleche mit einer Fläche von $70 \times 70 \text{ cm}^2$ zugeschnitten. Vor der Beschichtung werden alle Proben mit Heptan gereinigt. Anschließend werden die Bleche mit dem Umformöl KTL N 16 (Zeller+Gmelin GmbH & Co. KG) sowie den Korrosionsschutzölen RP 4107 S sowie RP 4107 LV (Fuchs Schmierstoffe GmbH) beschichtet.

Zur Herstellung möglichst homogener Schichten werden diese mit einer Gummirolle aufgetragen. Um Vermischungen der Ölsorten zu verhindern, wird die Gummirolle komplett mit Aluminiumfolie umhüllt. Zur Beschichtung wird zunächst mit der Rolle ca. ein Milliliter Öl auf einer sauberen Aluminiumoberfläche verteilt. Anschließend wird die eigentliche Probe mit der während der Verteilung des Öls auf der Aluminiumoberfläche benetzten Rolle beschichtet. Zur Anpassung der Dicke bzw. Belegung der Schichten wird die Fläche, auf der das Öl zunächst verteilt wird, variiert.

Die Masse der Bleche vor und nach der Beschichtung wird mit einer Feinwaage (Sartorius, MSE225P-100-DU) bestimmt. Die mittlere Ölbelegung wird anschließend nach Formel 6.1 bestimmt. Abbildung 6-1 zeigt beispielhaft Fluoreszenzaufnahmen von Blechen, die mit verschiedenen Schichten des Umformöls KTL N 16 beschichtet wurden.

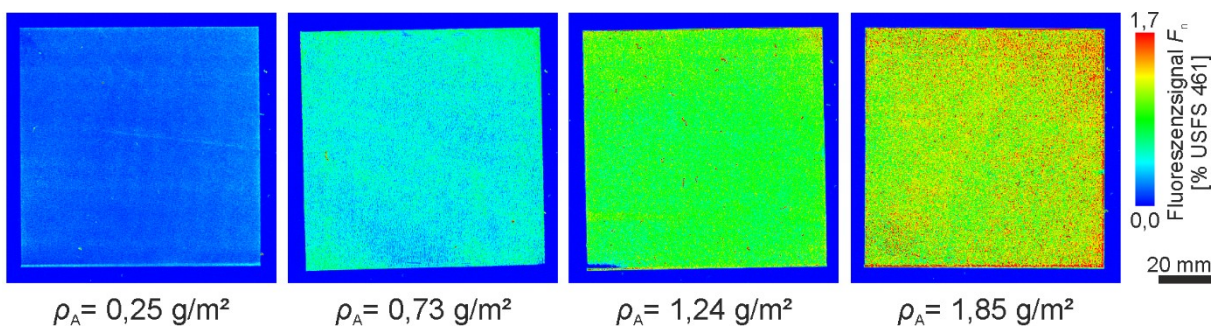


Abbildung 6-1: Fluoreszenzaufnahmen von Blechen, die mit verschiedenen Schichten des Umformöls KTL N 16 beschichtet wurden. Die dargestellten Schichten wurden mit einer mit Aluminiumfolie umhüllten Gummirolle präpariert. Die gezeigten Fluoreszenzbilder wurden mit dem im Abschnitt 4.1 beschriebenen 2D Fluoreszenz-Laserscanner aufgezeichnet.

6.1.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der durchgeführten gravimetrischen Kalibrierungen sind in Abbildung 6-2 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen eindeutig den nach den Formeln 2.19 bis 2.23 erwarteten linearen Zusammenhang zwischen der Ölbelegung ρ_A und dem Fluoreszenzsignal F_n . Abbildung 6-2(a) zeigt das Ergebnis der Kalibrierung der Korrosionsschutzöle RP 4107 S und RP 4107 LV, die auf EDT texturiertem Stahl aufgebracht wurden. Die Ergebnisse der Kalibrierung des Umformöls KTL N 16 auf der texturierten sowie glatten Oberfläche ist im rechten Diagramm (b) dargestellt. Die Abweichung zwischen den Kalibrierungen für beide Sorten Korrosionsschutzöl beträgt weniger als 15 %. Das pro Schichtdicke emittierte Fluoreszenzsignal des Umformöls KTL N 16 ist hingegen über eine Größenordnung stärker als das von den Korrosionsschutzölen emittierte Fluoreszenzsignal.

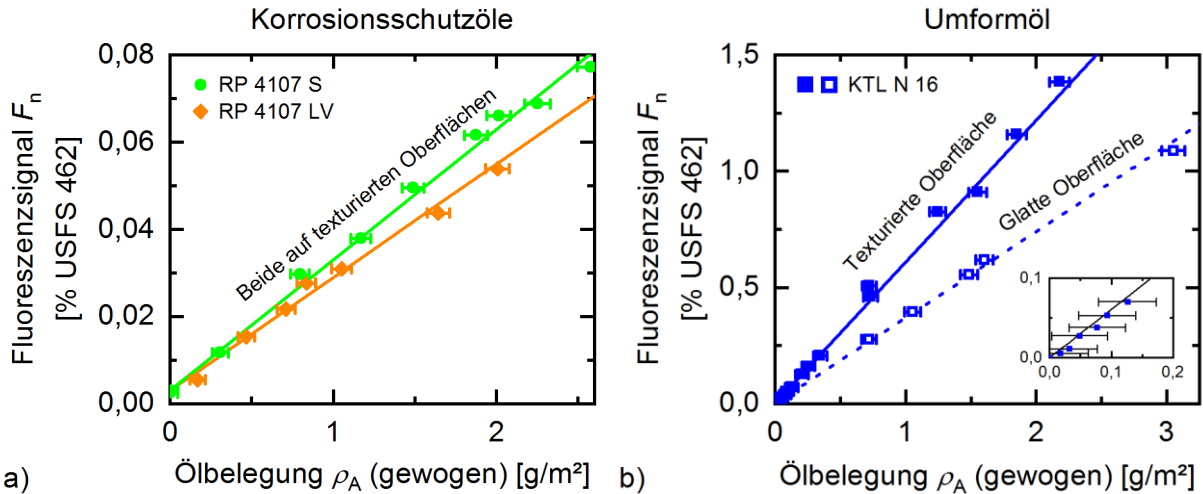


Abbildung 6-2: Ergebnis der Kalibrierung des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Fluoreszenz-Laserscanners für drei Ölsorten. Zur Kalibrierung wurden die hergestellten Ölschichten gravimetrisch charakterisiert. Das linke Diagramm (a) zeigt die Ergebnisse der Kalibrierung für zwei Korrosionsschutzöle, die auf EDT texturiertes Stahl aufgebracht wurden. Die Ergebnisse der Kalibrierung eines Umformöls auf zwei verschiedenen Oberflächen ist im rechten Diagramm (b) dargestellt.

Wie in Abbildung 6-2(b) zu erkennen, ist das detektierte Fluoreszenzsignal des Umformöls bei Auftrag auf der texturierten Oberfläche, verglichen mit der glatten Oberfläche, in etwa um Faktor 1,6 stärker. Auf diesen Einfluss des Untergrundmaterials auf das detektierte Fluoreszenzsignal wird in den Abschnitten 7.2 und 7.3 detailliert eingegangen.

Die Geraden in Abbildung 6-2 visualisieren den linearen Zusammenhang zwischen dem Fluoreszenzsignal und der Ölbelegung. Die durchschnittliche Abweichung $\Delta\rho_{A,\emptyset}$ zwischen den gravimetrisch bestimmten Referenzmessungen und den unter Verwendung der Kalibrierung mittels Fluoreszenzanalyse bestimmten Ölbelegungen wird nach Formel 6.3 bestimmt. Bei Auftragung auf die texturierte Oberfläche beträgt die durchschnittliche Abweichung $\Delta\rho_{A,\emptyset} = 0,03 \text{ g/m}^2$ für KTL N 16, $\Delta\rho_{A,\emptyset} = 0,05 \text{ g/m}^2$ für RP 4107 LV und $\Delta\rho_{A,\emptyset} = 0,06 \text{ g/m}^2$ für RP 4107 S. Die relative Abweichung für alle Proben mit einer Ölbelegung von über $0,2 \text{ g/m}^2$ beträgt $\Delta\rho_{A,\emptyset,r} = \pm 5 \%$.

Die Unsicherheit der Wägung wird durch mehrfaches Messen einer sauberen Probe bestimmt. Basierend auf dieser Messung wird die Unsicherheit nachfolgend mit $\Delta m_1 = \Delta m_2 = \pm 0,1 \text{ mg}$ angenommen. Des Weiteren wird eine Unsicherheit von $\pm 0,5 \text{ mm}$ für die Kantenlänge der Probenbleche und somit eine Unsicherheit der Probenfläche von $\Delta A = 0,7 \text{ cm}^2$ angenommen. Unter Berücksichtigung der Gleichungen 6.1 und 6.2 führt die Beschichtung eines Blechs mit $(4,5 \pm 0,1) \text{ mg}$ Öl zu einer Ölbelegung von $\rho_A = (0,92 \pm 0,06) \text{ g/m}^2$. Die konstante Unsicherheit der Wägung führt zu einer Zunahme der relativen Unsicherheit mit abnehmender Ölbelegung. Für Ölbelegungen kleiner $0,2 \text{ g/m}^2$ beträgt die relative Unsicherheit $\pm 20 \%$. Aus diesem Grund wird die gravimetrische Kalibrierung für Ölbelegungen größer $0,2 \text{ g/m}^2$ empfohlen. Es ist jedoch zu beachten, dass die hier angenommene Unsicherheit $\Delta m_{0,1}$ der Wägung eine Größenordnung höher ist, als die Anhand des Kalibrierscheins der Waage zu erwartende Unsicherheit. Dies bedeutet, dass die Unsicherheit durch eine reproduzierbare Positionierung der Proben auf dem Wägetisch sowie durch eine verbesserte Sauberkeit reduziert werden kann. Wie in den in Abbildung 6-2 (b) gezeigten Ergebnissen zu erkennen, kann bei Beachtung dieser erhöhten Anforderungen gezeigt werden, dass die Nachweisgrenze des entwickelten Messsystems für das Umformöl KTL N 16 besser $\rho_A = 0,05 \text{ g/m}^2$ ist.

Zusammenfassend zeigen die dargestellten Ergebnisse, dass die Analyse gravimetrisch charakterisierter Proben eine einfach umzusetzende Möglichkeit zur rückführbaren Kalibrierung von Fluoreszenzsensoren zur Messung von Ölbelegungen im Bereich größer $0,2 \text{ g/m}^2$ darstellt. Der größte Nachteil der vorgestellten Methode ist, dass für jede Kombination aus Messsystem, Beschichtung sowie Untergrundmaterial eine separate Kalibrierung notwendig ist.

6.2 Kalibrierung mittels Infrarot-Absorption

6.2.1 Methode

In der nachfolgend beschriebenen Methode wird ein alternatives optisches Messverfahren als Referenz für die Kalibrierung verwendet. Eine im Bereich der Messung von Ölschichten im Bereich von $0,5$ bis 5 g/m^2 verbreitetes Messverfahren ist die Auswertung der Absorption im mittleren infraroten Wellenlängenbereich.

In der vorliegenden Arbeit wird ein von der Firma Infralytic GmbH beigestelltes Messsystem zur Messung der Infrarot-Absorption vom Typ NG2 (IR-Sensor) genutzt. Schmierstoffe auf Basis von Mineralölen zeigen auf Grund der Streckschwingung der C-H Bindung eine starke Absorption im Bereich zwischen 3000 und 2800 cm^{-1} Wellenzahlen [103, 104]. Zur Unterscheidung zwischen Absorptionen innerhalb einer Ölschicht und Signalverlusten durch z. B. Streuung an der Metalloberfläche normiert der NG2-Sensor die Signaländerung innerhalb der Absorptionsbande auf die Signaländerungen bei Referenzwellenlängen links und rechts neben der Absorptionsbande. Diese Referenzwellenlängen sind so gewählt, dass Mineralöle Infrarotlicht in diesem Wellenlängenbereich nicht absorbieren. Der NG2-Sensor bietet die Möglichkeit, verschiedene Kalibrierungen für unterschiedliche Ölsorten und Oberflächen zu nutzen. Zum Vergleich der Rohdaten der Infrarot- und Fluoreszenzmessung wurden diese Funktion in der vorliegenden Arbeit nicht genutzt.

Zur Beleuchtung der Probenoberfläche nutzt der NG2-Sensor für den mittelinfraroten Spektralbereich optimierte Halogen Lampen. Zur Unterdrückung direkter Reflexe ist die Beleuchtung im Dunkelfeld angeordnet.

Probenpräparation

Die Beschichtung der Proben erfolgt auf die gleiche Weise, wie bei der in Abschnitt 6.1 beschrieben gravimetrischen Kalibrierung. Zur Aufzeichnung der im nachfolgenden Abschnitt gezeigten Ergebnisse wurden dieselben Proben wie in Abschnitt 6.1 genutzt.

Bei jeder Messung analysiert der NG2-Sensor die mittlere Ölbelegung innerhalb eines beleuchteten Flecks von 8 mm Durchmesser. Zur Erfassung der gesamten Probenfläche werden die Proben mit Hilfe zweier Linearachsen unterhalb des Sensors bewegt. Zur Vermeidung von Messfehlern wird ein Abstand von ca. 5 mm zu den Rändern der Probe eingehalten. Die Linearachsen bewegen die Probe zwischen jeder Messung um 5 mm . Abbildung 6-3 zeigt beispielhaft den Vergleich der Ergebnisse der Analyse derselben Probe mit dem Fluoreszenz-Laserscanner (a&b) sowie dem Sensor zur Messung der Infrarotabsorption (c).

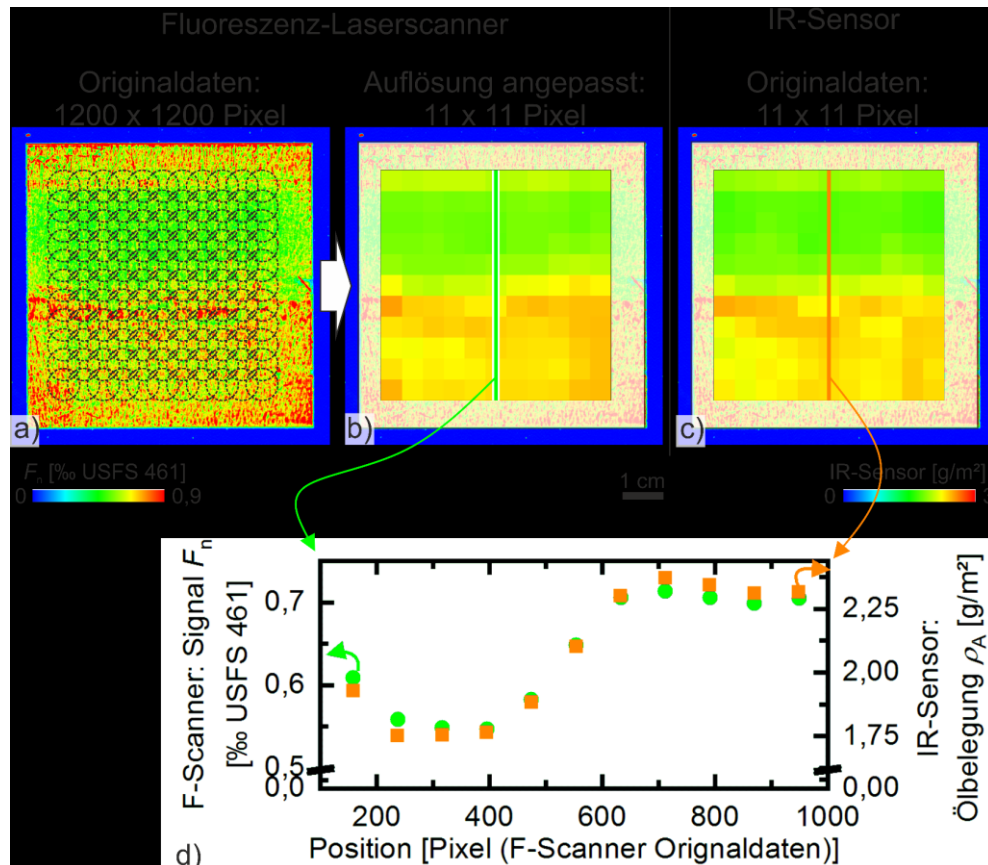


Abbildung 6-3: Ergebnisse der Analyse derselben Probe mit dem Fluoreszenz-Laserscanner (a&b) sowie dem Sensor zur Messung der Infrarotabsorption (c). Zusätzlich zur Falschfarbendarstellung (a-c) zeigt das Diagramm (d) die gute Übereinstimmung der mit beiden Systemen gemessenen Verteilung der Ölbelegung. Für das dargestellte Experiment wurde ein EDT texturiertes Stahlblech mit 2,25 g/m² Korrosionsschutzöl RP 4107 S beschichtet.

Die mit dem Fluoreszenz-Laserscanner aufgezeichneten Rohdaten bestehen aus 1200 x 1200 Pixeln, während mit dem IR-Sensor lediglich 121 Messpunkte erfasst werden. Zum direkten Vergleich der Analyseergebnisse werden die Rohdaten der Fluoreszenzanalyse an den 121 vom IR-Sensor erfassten Messpunkten gemittelt. Die gestrichelt dargestellten Kreise in Abbildung 6-3(a) visualisieren die Positionen der Messungen des NG2-Sensors. Abbildung 6-3(b) zeigt das Ergebnis der Mittelung der Fluoreszenzsignale an den eingezeichneten Positionen. Der direkte Vergleich der mit beiden Systemen aufgezeichneten Ölverteilung ist in Abbildung 6-3(d) dargestellt.

Für die Kalibrierung des Fluoreszenzmesssystems mit dem Sensor zur Messung der Infrarotabsorption (IR-Sensor) wird jeweils der Mittelwert aller innerhalb der Probenfläche aufgezeichneten Rohdaten verwendet.

6.2.2 Ergebnisse

Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse gliedern sich in zwei Teile. Der erste Teil zeigt die Ergebnisse der Charakterisierung des verwendeten IR-Sensors. Der zweite Teil fasst die Ergebnisse zur Kalibrierung des Fluoreszenzmesssystems mit dem IR-Sensor zusammen.

Charakterisierung des IR-Sensors

Abbildung 6-4 zeigt die Ergebnisse der Charakterisierung des IR-Sensors. Beide Diagramme vergleichen die mit dem NG2-System aufgezeichneten Ergebnisse mit der Referenzmessung mittels Feinwaage. Abbildung 6-4(a) zeigt die Ergebnisse der Analyse von EDT texturierten Blechen, die mit drei verschiedenen Ölsorten beschichtet wurden. Alle Messungen wurden mit derselben Geräteeinstellung aufgezeichnet. Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass für die untersuchten Öle die Signalantwort des IR-Sensors nahezu unabhängig von der Ölart ist. Somit ist keine separate Kalibrierung des IR-Sensors auf die verschiedenen Ölarten erforderlich.

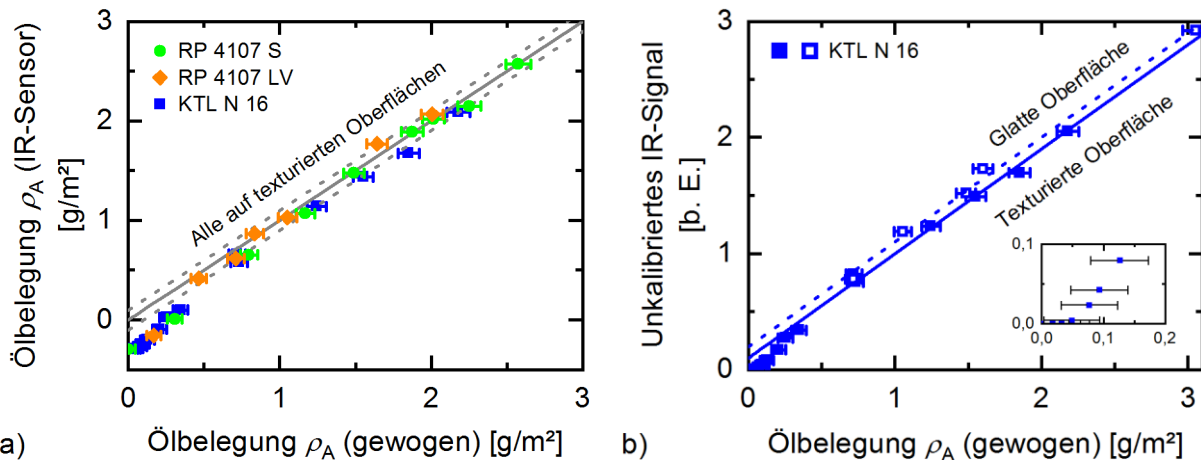


Abbildung 6-4: Charakterisierung des IR-Sensors. Das linke Diagramm (a) zeigt die Ergebnisse der Analyse von drei Ölarten, die jeweils auf demselben Oberflächentyp aufgebracht wurden. Die grau dargestellte Gerade zeigt die ideale Korrelation zwischen den Ergebnissen der Messung mit dem IR-Sensor und der Referenzmessung mittels Feinwaage. Die unterbrochen dargestellten grauen Geraden visualisieren eine Abweichung von $\pm 0,1 \text{ g/m}^2$. Das rechte Diagramm (b) zeigt die Analyse einer Ölart, die auf zwei verschiedenen Oberflächen aufgebracht wurde. Die blau dargestellten Geraden visualisieren die für den jeweiligen Oberflächentyp bestimmten Kalibriergeraden.

Die durchschnittliche Abweichung zwischen den mit dem IR-Sensor aufgezeichneten Ergebnissen und der Referenzmessung mittels Feinwaage beträgt nach Formel 6.3 $\Delta\rho_{A,\emptyset} = \pm 0,12 \text{ g/m}^2$ für KTL N 16, $\Delta\rho_{A,\emptyset} = \pm 0,06 \text{ g/m}^2$ für RP 4107 LV und $\Delta\rho_{A,\emptyset} = \pm 0,06 \text{ g/m}^2$ für RP 4107 S für Ölbelegungen im Bereich von $0,5 \text{ bis } 2,5 \text{ g/m}^2$. Bei geringeren Ölbelegungen ist die im IR-Sensor hinterlegte Kennlinie nicht anwendbar.

Abbildung 6-4(b) vergleicht die Ergebnisse der Analyse zweier Blechsorten, die mit demselben Öl beschichtet wurden. Die Ergebnisse zeigen eine leichte Abhängigkeit der Sensorantwort von der Blechsorte. In der vergrößerten Darstellung innerhalb von Abbildung 6-4(b) ist zu erkennen, dass die Nachweisgrenze des IR-Sensors besser als $0,1 \text{ g/m}^2$ ist.

Beim Vergleich mit den in Abbildung 6-2 zusammengefassten Ergebnissen der Analyse derselben Proben mit dem Fluoreszenz-Laserscanner wird deutlich, dass das Signal des IR-Sensors deutlich weniger von der Ölart sowie dem Blechmaterial abhängt als das Signal des Fluoreszenz-Laserscanners.

Kalibrierung mittels IR-Sensor

Abbildung 6-5 zeigt das Ergebnis der Kalibrierung des in der vorliegenden Arbeit entwickelten Fluoreszenz-Laserscanners mit dem im vorherigen Abschnitt charakterisierten IR-Sensor. Die in Abbildung 6-5(a) dargestellten Ergebnisse zeigen eindeutig den linearen Zusammenhang

zwischen dem Fluoreszenzsignal und den mit dem kalibrierten IR-Sensor optisch bestimmten Ölbelegungen. Die durchschnittliche Abweichung zwischen den einzelnen Messungen und den nach Anwendung der Kennlinie bestimmten Ölbelegungen beträgt nach Formel 6.3 $\Delta\rho_{A,\emptyset} = \pm 0,04 \text{ g/m}^2$ für KTL N 16, $\Delta\rho_{A,\emptyset} = \pm 0,06 \text{ g/m}^2$ für RP 4107 LV und $\Delta\rho_{A,\emptyset} = \pm 0,04 \text{ g/m}^2$ für RP 4107 S, wobei alle Öle auf EDT texturiertem Stahl aufgebracht wurden. Die relative Abweichung aller Proben zu den jeweiligen Kennlinien beträgt $\Delta\rho_{A,\emptyset,r} = \pm 4 \text{ \%}$.

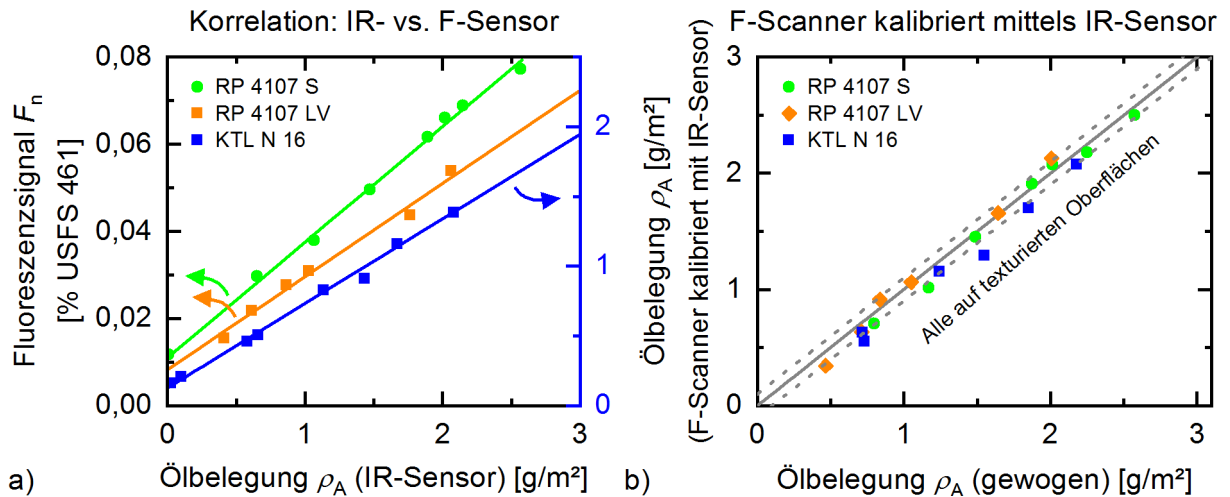


Abbildung 6-5: Kalibrierung des Fluoreszenz-Laserscanners (F-Scanner) für drei verschiedene Ölsorten, die auf EDT texturiertem Stahlblech aufgebracht wurden. Für die Kalibrierung wurden die Proben mittels des kalibrierten IR-Sensors charakterisiert. Im linken Diagramm (a) ist die Korrelation beider Sensorsignale dargestellt. Das rechte Diagramm vergleicht die Ölbelegungen, die mit dem mittels IR-Sensor kalibrierten F-Scanner aufgezeichnet wurden, mit den mittels Feinwaage bestimmten Ölbelegungen. Die unterbrochen grau dargestellten Geraden visualisieren eine Abweichung von $\pm 0,1 \text{ g/m}^2$.

Zur Bestimmung der Genauigkeit der Methode wurden die durch Referenzmessung mit dem IR-Sensor gewonnenen Kalibrierdaten auf die mit dem Fluoreszenz-Laserscanner aufgezeichneten Fluoreszenzsignale angewendet. Abbildung 6-5(b) vergleicht die auf diese Weise mit dem Fluoreszenz-Laserscanner bestimmten Ölbelegungen mit den mittels Feinwaage durchgeführten Referenzmessungen. Die durchschnittliche Abweichung zwischen den Ergebnissen der Messung mit dem mittels IR-Sensor kalibrierten Fluoreszenz-Laserscanner und der Messung mittels Feinwaage beträgt $\Delta\rho_{A,\emptyset} = \pm 0,15 \text{ g/m}^2$ für KTL N 16, $\Delta\rho_{A,\emptyset} = \pm 0,07 \text{ g/m}^2$ für RP4107LV und $\Delta\rho_{A,\emptyset} = \pm 0,08 \text{ g/m}^2$ für RP 4107 S.

6.3 Kalibrierung mittels Messung des Oberflächenkohlenstoffs

6.3.1 Methode

In der nachfolgend beschriebenen Methode wird als Referenzmesssystem für die Kalibrierung des Fluoreszenzmesssystems ein Mehrphasen-Kohlenstoffanalysator zur Bestimmung des auf der Blechoberfläche vorhandenen Kohlenstoffs verwendet. Im Unterschied zu allen anderen in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Kalibriermethoden wird die Probe bei dieser Art der Referenzmessung zerstört. Aus diesem Grund werden die verwendeten Proben nach der Beschichtung

zuerst im Fluoreszenz-Laserscanner analysiert. Anschließend wird die zerstörende Referenzmessung im Mehrphasen-Kohlenstoffanalysator durchgeführt. Zur Kalibrierung wird der Zusammenhang zwischen dem mittleren Fluoreszenzsignal und der gemessenen Menge Oberflächenkohlenstoff bestimmt.

Probenpräparation

Die Beschichtung erfolgt wie im Abschnitt 6.1.1 beschrieben mittels einer mit Aluminiumfolie umhüllten Gummirolle. Zur Aufzeichnung der gezeigten Ergebnisse wurden Kupferfolien einseitig mit einem Walzöl beschichtet. Für die Referenzmessung werden die Proben nach der Fluoreszenzanalyse in Streifen mit einer Größe von circa $1 \times 2 \text{ cm}^2$ geschnitten. Im Ofen des verwendeten Mehrphasen-Kohlenstoffanalysators (LECO Corporation, RC612) wird der Schmierstoff an der Oberfläche bei Temperaturen von bis zu 750°C verbrannt [105]. Durch die Verbrennung in einer reinen Sauerstoffatmosphäre reagiert bei der Verbrennung des Walzöls freigesetzter Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid. Die Menge des so entstehenden Kohlenstoffdioxids wird anschließend mittels eines kalibrierten Sensors im infraroten Wellenlängenbereich bestimmt. Bei der Bewertung der Ergebnisse muss beachtet werden, dass mit dieser Referenzmethode Ölbelegungen sowohl auf der Ober- als auch Unterseite der Bleche erfasst werden. Da mit dem Fluoreszenz-Laserscanner nur eine Seite der Probe erfasst wird, muss sichergestellt sein, dass die Unterseite der zur Kalibrierung verwendeten Bleche frei von Verunreinigungen mit organischen Materialien ist.

6.3.2 Ergebnisse

Abbildung 6-6 zeigt das Ergebnis der Kalibrierung des Fluoreszenz-Laserscanners für ein auf Kupferproben aufgetragenes Walzöl. Nach jeder Fluoreszenzmessung wurde die Menge der auf die Probenoberfläche aufgetragenen Beschichtung unter Verwendung des zuvor kalibrierten Mehrphasen-Kohlenstoffanalysators bestimmt.

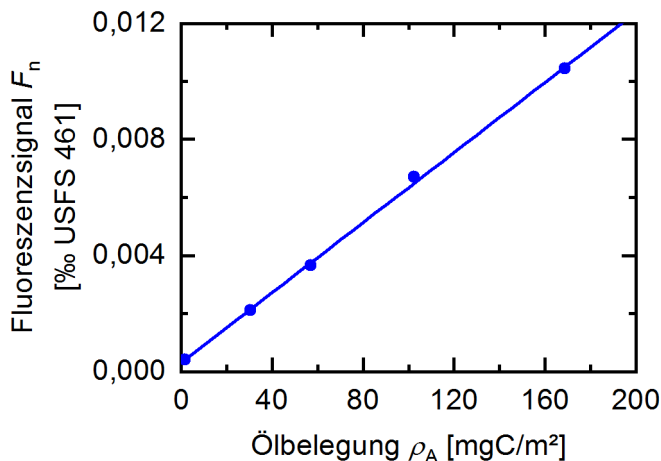


Abbildung 6-6: Kalibrierung des Fluoreszenz-Laserscanners für ein Walzöl auf einer Kupferprobe. Als Referenzmethode wurden die Schmiermittelschichten mit einem kalibrierten Mehrphasen-Kohlenstoffanalysator charakterisiert.

Der Mehrphasen-Kohlenstoffanalysator bestimmt die Gesamtmenge an Kohlenstoff auf der Probenoberfläche in Milligramm Kohlenstoff pro Quadratmeter (mgC/m^2).

Wie in Abbildung 6-6 zu erkennen, emittiert das in diesem Experiment verwendete Walzöl schwache Fluoreszenzsignale im Vergleich zu den Ölen, die in den Versuchen in Abschnitt 6.1 und 6.2 verwendet wurden. Trotz dieser schwachen Emission zeigen die Ergebnisse eine gute lineare Beziehung zwischen dem normierten Fluoreszenzsignal F_n und der mit dem Mehrphasen-Kohlenstoffanalysator gemessenen Menge Oberflächenkohlenstoff. Die in Abbildung 6-6 dargestellte Gerade veranschaulicht diese lineare Beziehung. Die durchschnittliche Abweichung zwischen der

Bestimmung der Ölbelegung unter Anwendung der Kalibriergeraden und den Referenzmessungen beträgt nach Formel 6.3 $\Delta\rho_{A,\emptyset} = \pm 1,4 \text{ mgC/m}^2$ bzw. $\Delta\rho_{A,\emptyset,r} = \pm 2 \%$.

Dieses Ergebnis zeigt deutlich die Möglichkeit zur Kalibrierung von Fluoreszenzmesssystemen durch Bestimmung des Oberflächenkohlenstoffs mittels Mehrphasen-Kohlenstoffanalysator. Weitere Arbeiten sind erforderlich, um den Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffmenge auf der Oberfläche in mgC/m^2 , die vom Mehrphasen-Kohlenstoffanalysator erfasst wird, und der tatsächlichen Ölbelegung in g/m^2 zu bestimmen.

6.4 Kalibrierung mit gedruckten Schichten

6.4.1 Methode

Bei den bisher vorgestellten Methoden werden zunächst unbekannte Schichtdicken mit Hilfe einer geeigneten Referenzmethode charakterisiert. Im Gegensatz dazu werden bei der nachfolgend beschriebenen Methode bekannte Ölbelegungen mittels eines Tintenstrahldruckers (Fujifilm, Dimatix 2831) präpariert.

Durch die Variation der Anzahl N der pro Fläche A gedruckten Öltröpfchen können unterschiedliche Ölbelegungen hergestellt werden. Bei bekannter Masse m_d eines Schmierstofftropfens ist die auf diese Weise präparierte Ölbelegung ρ_A gegeben durch

$$\rho_A = \frac{N}{A} m_d. \quad (6.4)$$

Zur Kalibrierung des Fluoreszenz-Laserscanners wird der Zusammenhang zwischen der gedruckten Ölbelegung und dem Fluoreszenzsignal ausgewertet.

Probenpräparation

Zur Aufzeichnung der nachfolgend gezeigten Ergebnisse wurden Schichten des zertifizierten Referenzmaterials BAM-K009 auf eine sandgestrahlte Aluminiumprobe gedruckt. Beim Referenzmaterial BAM-K009 handelt es sich um ein Schmieröl auf Basis des additivfreien Schmieröls HVI 50 der Shell Global Solutions GmbH. Das Referenzmaterial wurde bezüglich Homogenität und Stabilität bezüglich der Massenfraktion des Siedebereiches C10 bis C40 von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) zertifiziert [106].

Zur Bestimmung des Durchschnittsgewichts m_d eines einzelnen Schmierstofftropfens wird das Gewicht der Aluminiumprobe vor und nach dem Drucken mit einer Analysenwaage (Sartorius, CP225D) bestimmt. Das Gewicht aller beim Drucken abgegebenen 486 000 Tropfen betrug 0,62 mg. Somit beträgt die durchschnittliche Masse eines einzelnen Schmiermitteltropfens $m_d = 1,27 \text{ ng}$. Zur Aufzeichnung der nachfolgend gezeigten Ergebnisse wurde die Anzahl der Tröpfchen N im Bereich von 18 000 bis 90 000 variiert. Bei einer bedruckten Fläche von $A = 15 \times 15 \text{ mm}^2$, wurden somit Schmiermittelbelegungen im Bereich von $\rho_A = 0,10 \text{ g/m}^2$ bis $\rho_A = 0,51 \text{ g/m}^2$ hergestellt.

6.4.2 Ergebnisse

Abbildung 6-7(a) zeigt ein Fluoreszenzbild der mit dem Schmieröl BAM-K009 bedruckten Aluminiumoberfläche. Das Diagramm in Abbildung 6-7(b) zeigt die Auswertung des durchschnittlichen Fluoreszenzsignals F_n jeder Schicht als Funktion der gedruckten Ölbelegung ρ_A . Die dargestellten Fehlerbalken basieren auf der Annahme einer Unsicherheit der Wägung von $\pm 0,05$ mg.

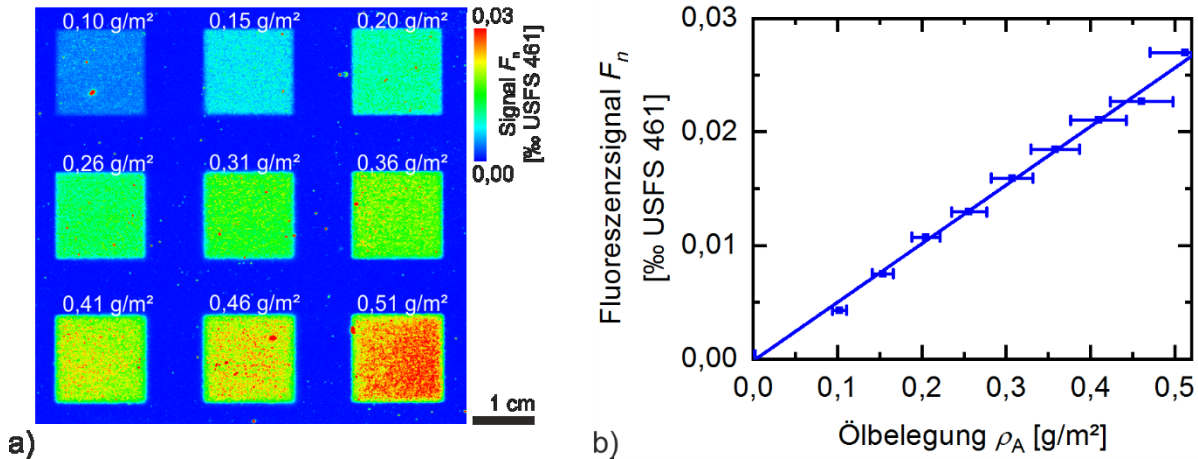


Abbildung 6-7: Kalibrierung des Fluoreszenz-Laserscanners für das Schmieröl BAM-K009 auf einer sandgestrahlten Aluminiumoberfläche. Die unterschiedlichen Ölbelegungen wurden durch Drucken einer unterschiedlichen Anzahl Öltröpfchen pro Fläche realisiert. Das rechte Diagramm (b) zeigt die Auswertung des links dargestellten Fluoreszenzbilds (a).

Die in Abbildung 6-7 dargestellten Ergebnisse zeigen eine gute lineare Beziehung zwischen dem Fluoreszenzsignal F_n und der auf die Oberfläche gedruckten Ölbelegung. Die in Abbildung 6-7(b) dargestellte Gerade veranschaulicht diese lineare Beziehung. Die durchschnittliche Abweichung zwischen der Bestimmung der Ölbelegung unter Anwendung der Kalibriergeraden und der auf Grund der gedruckten Tropfenzahl zu erwartenden Ölbelegung beträgt nach Formel 6.3 $\Delta\rho_{A,\emptyset} = \pm 6,9$ mg/m² bzw. $\Delta\rho_{A,\emptyset,r} = \pm 3$ %.

In der Praxis ist zu berücksichtigen, dass vor der eigentlichen Kalibrierung umfangreiche Versuche zur Ermittlung geeigneter Einstellungen des Tintenstrahldruckers durchgeführt werden müssen. Je nach Ölsorte sowie Oberflächeneigenschaften der Probe verhalten sich die aufgedruckten Öltröpfchen unterschiedlich. Nur bei bestimmten Kombinationen aus Kontaktwinkel der Tröpfchen sowie Abstand zwischen den Tröpfchen verlaufen die einzelnen Tröpfchen zu einer geschlossenen homogenen Schmiermittelschicht.

6.5 Kalibrierung mit rotationsbeschichteten Proben

6.5.1 Methode

Die Rotationsbeschichtung (engl. spin coating) ist generell eine etablierte Methode zur reproduzierbaren Herstellung homogener Polymer- sowie Lackschichten. Der nachfolgende Abschnitt stellt die Übertragung dieser Methode auf die Herstellung homogener Schmierstoffschichten vor.

Zur Rotationsbeschichtung wird die zu beschichtende Probe auf einem Drehteller, dem Chuck, mittels Vakuum fixiert. Anschließend wird mittig auf der Probe die flüssige Beschichtung aufpipetiert und der Drehteller beschleunigt. Durch die Rotation bildet sich eine Welle, die die flüssige Beschichtung auf der gesamten Probe verteilt. Nach Erreichen der Endgeschwindigkeit wird weiter flüssige Beschichtung an die Ränder des Objektträgers gedrückt und abgeschleudert. Dies führt zu einer Ausdünnung der Beschichtung und einer damit einhergehenden Zunahme der Viskosität bis schließlich der Materialfluss hin zum Objektträgerend zum Erliegen kommt.

Zur Herstellung verschiedener Polymer-Farbstoff-Schichten wird in der Regel die Konzentration des Farbstoffs innerhalb eines Polymers variiert. Bei im Verhältnis zum Polymer geringen Farbstoffmengen bleibt die Viskosität des aufzubringenden Schichtmaterials unverändert. Bei konstanter Viskosität des Schichtmaterials und Verwendung derselben Einstellung der zur Beschichtung verwendeten Lackschleuder, ergeben sich in der Regel reproduzierbare Schichtdicken. Somit kann nach einmaliger Bestimmung der präparierten Schichtdicke anhand der bekannten Farbstoffkonzentration die auf die Oberfläche aufgebrachte Farbstoffmenge direkt berechnet werden.

Eine Möglichkeit zur Herstellung definierter Ölbelegungen ist somit die Präparation von Polymer-Öl-Schichten. Voraussetzung für dieses Verfahren ist die Verwendung eines gemeinsamen Lösemittels für Öl und Polymer sowie die Nutzung eines Polymers, welches keine Eigenfluoreszenz im Wellenlängenbereich des zu kalibrierenden Öls zeigt. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist die Stabilität der auf diese Weise präparierten Polymer-Öl-Schichten.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung homogener Ölschichten ist die Rotationsbeschichtung eines Lösemittel-Öl-Gemischs. In diesem Fall dient das Lösemittel als Trägermaterial zur homogenen Verteilung des aufzutragenden Öls. Auf Grund der Verdunstung des Lösemittels während bzw. nach dem Beschichtungsvorgang bleibt auf der Probenfläche lediglich eine gleichmäßig verteilte Ölschicht zurück. Je nach Konzentration des Lösemittel-Öl-Gemischs ändert sich unter Umständen die Viskosität des Gemischs und somit die bei gleichem Beschichtungsvorgang aufgetragene Schichtdicke. Aus diesem Grund werden die auf diese Weise präparierten Ölschichten, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, gravimetrisch durch Wägung der Probe vor bzw. nach der Beschichtung charakterisiert.

Probenpräparation bekannter Polymer-Öl-Schichten⁵

Zur Aufzeichnung der nachfolgenden Ergebnisse wurden Schichten aus Polymethylmethacrylat (PMMA) auf Standard Glasobjektträgern präpariert. Zur Herstellung der Polymer-Öl-Schichten wird zunächst eine Stammlösung vorbereitet. Hierzu wird PMMA-Pulver mit einem Massenanteil von 10 % unter mehrstündigem Rühren im Lösemittel Toluol gelöst. Anschließend werden unterschiedliche Mengen des in Abschnitt 6.4.1 beschriebenen Referenzschmieröls BAM-K009 in wenigen Millilitern der vorbereiteten Stammlösung gelöst.

Um Inhomogenitäten der Verteilung der Beschichtung durch die längliche Form von Standard Objektträgern zu vermeiden, werden die Objektträger vor der Beschichtung jeweils halbiert und

⁵ Die Experimente zur Beschichtung von Objektträgern mit Polymer-Öl-Schichten sind Teil einer gemeinsam mit dem Fachbereich Biophotonik der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) durchgeführten Messkampagne zur Charakterisierung des entwickelten Fluoreszenz-Laserscanners. Die dargestellte Auswertung der Ergebnisse erfolgte durch den Autor der vorliegenden Arbeit.

gereinigt. Anschließend wird 0,5 ml des Toluol-PMMA-Öl-Gemischs mittig auf den Objektträger pipettiert. Zur Verteilung des Gemischs auf der Oberfläche des Objektträgers wird die Probe zunächst auf 1000 Umdrehungen pro Minute beschleunigt. Anschließend wird überschüssiges Material durch Rotation mit 4000 min^{-1} abgeschleudert.

Zur Beschreibung der auf diese Weise hergestellten Schichten wird davon ausgegangen, dass nach der Rotationsbeschichtung und einer anschließenden Trocknung das als Lösemittel verwendete Toluol komplett verdunstet ist. Aus dem bekannten Mischungsverhältnis von PMMA zu Öl ergibt sich die Dichte ρ_V der präparierten Schichten somit zu

$$\rho_V = \left(w_{\text{Öl}}/\rho_{\text{Öl}} + (1 - w_{\text{Öl}})/\rho_{\text{PMMA}} \right)^{-1}, \quad (6.5)$$

wobei $\rho_{\text{Öl}}$ bzw. ρ_{PMMA} die Massendichte des Öls bzw. PMMA und $w_{\text{Öl}}$ den Massenanteil des Öls im Verhältnis zu PMMA beschreibt. Bei bekannter Dicke d der Schichten ergibt sich die Ölbelegung $\rho_{A,\text{Öl}}$ der hergestellten Schichten aus

$$\rho_{A,\text{Öl}} = w_{\text{Öl}} \rho_V d. \quad (6.6)$$

Zur Aufzeichnung der nachfolgenden Ergebnisse wurden Schichten mit einem Massenanteil des Öls im Bereich von $10 \% < w_{\text{Öl}} < 52 \%$ im Verhältnis zu PMMA hergestellt. Für die nachfolgend gezeigte Auswertung wird eine Massendichte des PMMA von $\rho_{\text{PMMA}} = 1,18 \text{ g/cm}^3$ sowie eine Massendichte des Öls von $\rho_{\text{Öl}} = 0,9 \text{ g/cm}^3$ angenommen.

Probenpräparation gravimetrisch charakterisierter Ölschichten

Zur Herstellung homogener Ölschichten durch Rotationsbeschichtung werden unterschiedliche Mengen des in Abschnitt 6.4.1 beschriebenen Referenzschmieröls BAM-K009 in wenigen Millilitern des Lösemittels Toluol gelöst. Dieses Gemisch wird anschließend mittig auf der zu beschichtenden Probe aufgebracht und bei einer Drehzahl von 2000 min^{-1} verteilt.

Als Substratmaterial werden polierte sowie mittels Sandstrahlen texturierte Edelstahlscheiben verwendet. Vor der Beschichtung werden die Edelstahlscheiben zunächst mit einem fusselfreien Tuch und anschließend mittels einer Reinigungskaskade bestehend aus zwei Acetonbädern, zwei 2-Propanolbädern und einem Bad mit vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) gereinigt.

Die auf diese Weise präparierten Ölschichten werden wie in Abschnitt 6.1 beschrieben gravimetrisch durch Wägung der Edelstahlscheiben vor bzw. nach der Beschichtung charakterisiert.

6.5.2 Ergebnisse

Probenpräparation bekannter Polymer-Öl-Schichten

Abbildung 6-8 zeigt die Ergebnisse der Kalibrierung des in Abschnitt 4.1 beschriebenen 2D Fluoreszenz-Laserscanners für das Schmieröl BAM-K009 innerhalb einer PMMA-Matrix auf Standard Glasobjektträgern. Zur Auswertung der in Abbildung 6-8(b) gezeigten Fluoreszenzbilder wurden jeweils homogene Bereiche innerhalb der Proben ausgewählt.

Die Ölbelegungen ρ_A der präparierten Schichten wurden nach Formel 6.6 aus dem Mischungsverhältnis Öl zu PMMA berechnet. Für die Berechnung der angegebenen Ölbelegungen wurde auf Basis vorheriger Experimente eine Schichtdicke von $d = 20 \text{ }\mu\text{m}$ angenommen. Wie in Formel 6.6 zu erkennen, skaliert die berechnete Ölbelegung ρ_A proportional zur Schichtdicke d der hergestellten

Schichten. Fehler bei der Abschätzung bzw. Messung der Schichtdicke d führen somit zu einer Skalierung der bestimmten Kalibriergeraden.

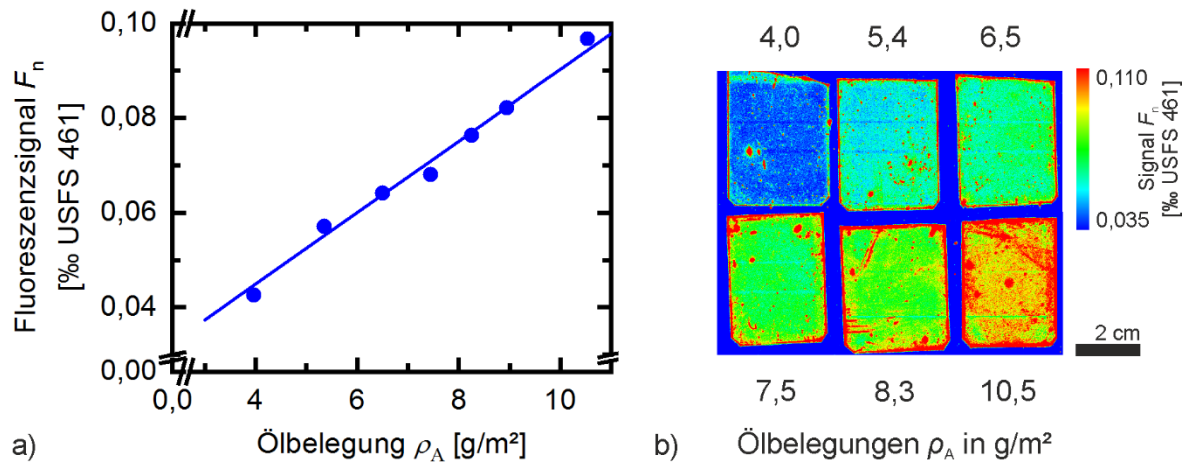


Abbildung 6-8: Kalibrierung des Fluoreszenz-Laserscanners für das Schmieröl BAM-K009 in einer PMMA-Matrix. Die Proben wurden durch Aufschleudern unterschiedlicher Lösemittel-PMMA-Öl-Gemische hergestellt. Die Ölbelegung der so präparierten Schichten wurde unter Annahme einer konstanten Schichtdicke von 20 μm nach Formel 6.6 aus dem Mischungsverhältnis Öl zu PMMA berechnet. Das linke Diagramm (a) zeigt die Auswertung homogener Bereiche innerhalb der Probenflächen im rechts dargestellten Fluoreszenzbild (b).

Die in Abbildung 6-8(a) dargestellte Auswertung zeigt eine lineare Beziehung zwischen dem Fluoreszenzsignal F_n und der in der PMMA-Matrix vorhandenen Ölbelegung. Die in Abbildung 6-8(a) dargestellte Gerade veranschaulicht diese lineare Beziehung.

Abweichend zu den anderen in der Arbeit vorgestellten Kalibrierverfahren schneidet die Kalibriergerade nicht den Koordinatenursprung. Die Auswertung von mit PMMA, jedoch ohne Öl, beschichteten Objektträgern zeigt ein deutliches Untergrundsignal. Ursache für dieses Untergrundsignal ist somit die bei der Anregungswellenlänge von 405 nm vorhandene Eigenfluoreszenz der Glasobjektträger bzw. der PMMA Schicht.

Eine Möglichkeit zur Reduzierung des Untergrundsignals besteht in der Verwendung eines anderen Substratmaterials, wie z. B. Objektträgern aus Quarzglas oder Metall. Bei Anwendung der Methode für Ölsorten mit stärkerer Fluoreszenzemission, wie z. B. dem Umformöl KTL N 16 oder Farbstoffen, verringert sich der relative Einfluss des Untergrundsignals ebenfalls.

Probenpräparation gravimetrisch charakterisierter Ölschichten

Abbildung 6-9 zeigt die Ergebnisse der Kalibrierung des Fluoreszenz-Laserscanners für das Schmieröl BAM-K009 mittels rotationsbeschichteter Proben. Dargestellt sind die Ergebnisse für Schichten auf polierten sowie durch Sandstrahlen stark texturierten Oberflächen.

Die in Abbildung 6-9(a) dargestellte Auswertung zeigt, dass eine Kalibrierung von Fluoreszenzsensoren mit durch Aufschleudern unterschiedlicher Lösemittel-Öl-Gemische präparierten Proben möglich ist. Die Fluoreszenzbilder der durch Aufschleudern unterschiedlicher Lösemittel-Öl-Gemische hergestellten Schichten sind in Abbildung 6-9(b) dargestellt. Wie in den Fluoreszenzbildern zu erkennen, können besonders auf polierten Proben durch Aufschleudern unterschiedlicher Lösemittel-Öl-Gemische homogene Schichten hergestellt werden.

Theoretisch können durch eine starke Verdünnung des Öls im Lösemittel sehr geringe Ölbelegungen präpariert werden. In der Praxis werden die nutzbaren Ölbelegungen jedoch durch die

gravimetrische Charakterisierung der präparierten Proben mittels Feinwaage begrenzt. Somit ist die erreichbare Genauigkeit der beschriebenen Methode vergleichbar mit den in Abschnitt 6.1 zusammengefassten Ergebnissen für durch Aufwalzen präparierte Proben. Der Aufwand für die Probenpräparation mittels Rotationsbeschichtung ist jedoch deutlich höher als bei der in Abschnitt 6.1 beschriebenen Probenpräparation mittels Aufwalzen.

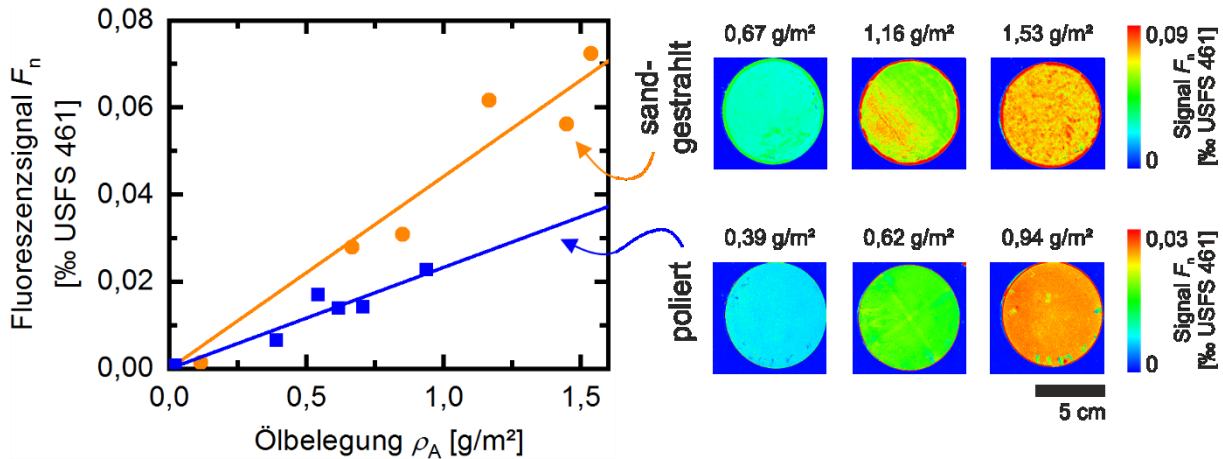


Abbildung 6-9: Kalibrierung des Fluoreszenz-Laserscanners für das Schmieröl BAM-K009 auf einer sandgestrahlten sowie einer polierten Edelstahloberfläche. Die Proben wurden durch Aufschleudern unterschiedlicher Lösemittel-Öl-Gemische hergestellt. Die Ölbelegung der so präparierten Schichten wurde mittels einer Feinwaage bestimmt. Das linke Diagramm (a) zeigt die Auswertung der rechts dargestellten Fluoreszenzbilder (b).

Je nach Ölsorte sind die auf diese Weise präparierten Schichten nicht dauerstabil. Die gezeigten, zur Auswertung verwendeten, Fluoreszenzaufnahmen wurden direkt nach der Beschichtung aufgezogen. Bei einigen Ölsorten reißt die zunächst homogene Schicht schon wenige Minuten nach der Beschichtung auf und es bilden sich auf Grund der Oberflächenspannung kleinere Bereiche mit dickeren Ölschichten.

6.6 Transfer von Kalibrierdaten

6.6.1 Methode

Alle in den Abschnitten 6.1 bis 6.5 beschriebenen Kalibriermethoden verwenden zur Referenzmessung Methoden, die letztendlich auf eine Bestimmung der Masse der hergestellten Ölschichten zurückgeführt werden können. Alternativ dazu werden in der nachfolgend beschriebenen Methode Schichten mit einer bekannten Dicke präpariert. Hierzu wurde innerhalb der vorliegenden Arbeit eine Dünnschichtküvette für die einfache und schnelle Herstellung von Schmiermittelschichten entwickelt. Durch die Verwendung unterschiedlicher Distanzfolien kann die Schichtdicke innerhalb der Küvette festgelegt werden. Die Dicke der präparierten Küvette wird mit einem konfokalen 3D-Laser-Scanning-Mikroskop bestimmt.

Zusätzlich wird im nachfolgenden Abschnitt eine neuartige Möglichkeit zur Übertragung von Kalibrierdaten zwischen verschiedenen Fluoreszenzsensoren untersucht. Hierzu wird beispielhaft das mit einem Fluoreszenzspektrometer gemessene normierte Fluoreszenzsignal $F_{n, sp}$ mit dem mittels des Fluoreszenz-Laserscanners detektierten normierten Fluoreszenzsignal $F_{n, ls}$ verglichen. Wie in Formel 2.35 zu erkennen, ergibt sich das normierte Fluoreszenzsignal als Funktion

der Schichtdicke d , der Detektionswellenlänge λ_{em} , des Beleuchtungswinkels θ_i sowie des Beobachtungswinkels θ_{Det} . Für die Umrechnung der normierten Fluoreszenzsignale zwischen verschiedenen optischen Systemen müssen Unterschiede dieser Parameter berücksichtigt werden. Abbildung 6-10 zeigt die schematische Darstellung des optischen Aufbaus des verwendeten Fluoreszenzspektrometers sowie des Fluoreszenz-Laserscanners.

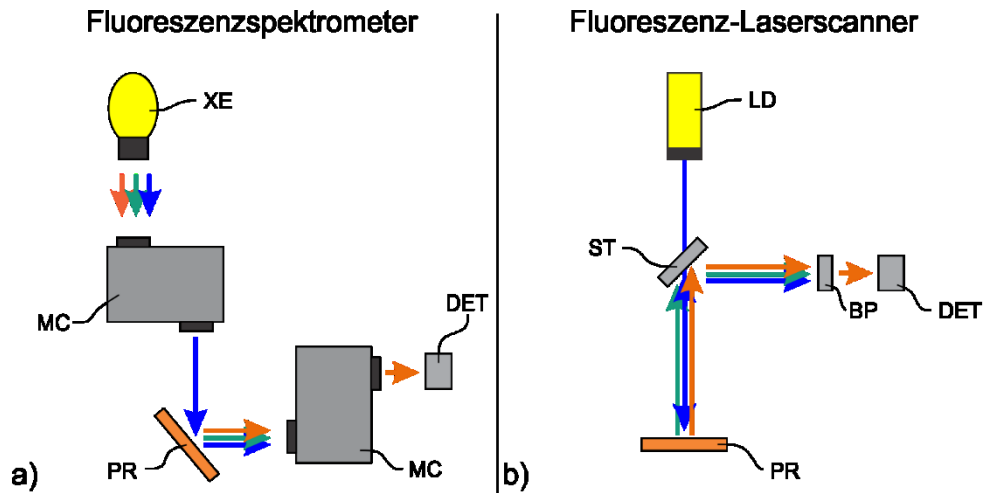


Abbildung 6-10: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus des Spektrometers (a) und des Fluoreszenz-Laserscanners (b). Im Spektrometer beleuchtet das Licht einer Xenonlampe (XE) die Probe (PR). Sowohl die Anregungs- als auch die Detektionswellenlänge können mit zwei Monochromatoren (MC) eingestellt werden. Der Fluoreszenz-Laserscanner verwendet eine Laserdiode (LD) zur Beleuchtung der Probe. Der vom Detektor (DET) erfasste Wellenlängenbereich wird durch den verwendeten Strahlteiler (ST) sowie Bandpassfilters (BP) bestimmt.

Für den Fluoreszenz-Laserscanner wird im Folgenden die Detektion von Licht im Spektralbereich von $\lambda_l = 420$ bis $\lambda_h = 500$ nm angenommen. Laut Datenblatt des verwendeten Photomultipliers kann das spektrale Ansprechverhalten $S_{\text{in}}(\lambda_{\text{em}})$ in diesem Wellenlängenbereich als konstant angenommen werden. Für die Experimente wird vereinfacht ein Beleuchtungs- und Beobachtungswinkel von $\theta_i = \theta_{\text{Det}} = 0^\circ$ angenommen.

Das zur Aufzeichnung der Fluoreszenzspektren $F_\lambda(\lambda_{\text{em}})$ verwendete Spektrometer (Jasco, FP-5800) nutzt eine Xenonlampe zur Beleuchtung der Probe. Die Anregungswellenlänge kann mittels eines Monochromators eingestellt werden. Zur Durchführung der nachfolgend beschriebenen Experimente wurde eine Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm bei einer Bandbreite von 5 nm eingestellt. Ein zweiter Monochromator dient zur Erfassung des Spektrums der Fluoreszenzemission. Zur Durchführung der in der vorliegenden Arbeit gezeigten Experimente wurden Fluoreszenzspektren im Wellenlängenbereich von $\lambda_l = 415$ nm bis $\lambda_h = 700$ nm aufgezeichnet. Zur Vermeidung direkter Reflexe wird die Probe unter einem Winkel von $\theta_i = 50^\circ$ beleuchtet. Der Beobachtungswinkel beträgt somit $\theta_{\text{Det}} = 40^\circ$. Zur Vereinfachung werden im Folgenden identischer Winkel $\theta_i = \theta_{\text{Det}} = 45^\circ$ sowohl für die Beleuchtung als auch für die Beobachtung angenommen. Vor der Erfassung der Spektren wurden spektrale Ansprechverhalten des Spektrometers korrigiert. Wie vom Hersteller des Spektrometers vorgeschlagen, wurde die Spektralkorrektur des Detektors unter Verwendung einer kalibrierten Lichtquelle durchgeführt. Die spektralen Eigenschaften der Xe-Lampe wurden unter Verwendung einer Rhodamin B Ethylenglykollösung als Standard bestimmt. Aus diesem Grund kann die Spektralantwort $S_{\text{in}}(\lambda_{\text{em}})$ im Folgenden als konstant angenommen werden. Die aufgezeichneten Spektren wurden in radiometrischen Einheiten von der Spektrometer-

Software exportiert. Tabelle 6-1 fasst die gerätespezifischen Parameter beider optischen Systeme zusammen.

Tabelle 6-1: Vergleich der gerätespezifischen Parameter der verwendeten optischen Systeme.

	Fluoreszenz- spektrometer	Fluoreszenz- Laserscanner
Anregungswellenlänge λ_{ex}	405 nm	405 nm
Detektorbandbreite λ_l bis λ_h	415 bis 700 nm	420 bis 500 nm
Beleuchtungswinkel θ_i	50°	0°
Beobachtungswinkel θ_{Det}	40°	0°

Zur Berücksichtigung der unterschiedlichen optischen Anordnungen beim Transfer der Kalibrierdaten wird im Folgenden eine Reihe von Korrekturfaktoren C_x eingeführt. Das mit dem Laserscanner aufgezeichnete normierte Fluoreszenzsignal $F_{n, \text{LS}}$ kann somit als Funktion des mit dem Spektrometer aufgezeichneten normierten Fluoreszenzsignals $F_{n, \text{Sp}}$ beschrieben werden durch

$$F_{n, \text{LS}}(d) = F_{n, \text{Sp}}(d) \prod C_x. \quad (6.7)$$

Wie in Tabelle 6-1 zu erkennen, erfasst der Detektor des Fluoreszenz-Laserscanners einen geringeren Spektralbereich als das verwendete Fluoreszenzspektrometer. Zur Korrektur der sich daraus ergebenden Signalunterschiede wird der Korrekturfaktor C_s eingeführt. Dieser ist gegeben durch

$$C_s = \frac{\int_{420 \text{ nm}}^{500 \text{ nm}} F_{\lambda}(\lambda_{\text{em}}) d\lambda}{\int_{415 \text{ nm}}^{700 \text{ nm}} F_{\lambda}(\lambda_{\text{em}}) d\lambda}. \quad (6.8)$$

Dieser Korrekturfaktor muss sowohl auf das Spektrum des zur Normierung verwendeten Fluoreszenzstandards als auch auf das Spektrum der eigentlichen Probe angewendet werden. Hierzu wird zwischen den Korrekturfaktoren $C_{s, \text{Std}}$ für den Fluoreszenzstandard sowie $C_{s, \text{Pr}}$ für die Probe unterschieden.

Des Weiteren weisen die optischen Systeme unterschiedliche Beleuchtungswinkel θ_i auf. Wie in Formel 2.4 beschrieben, variiert der innerhalb einer Schicht zurückgelegte optische Weg $l(\theta_i)$ in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels. Zur Korrektur dieses Einflusses der Beleuchtung wird der Korrekturfaktor C_{Be} eingeführt als,

$$C_{\text{Be}} = \frac{l(\theta_{i, \text{LS}})}{l(\theta_{i, \text{Sp}})}. \quad (6.9)$$

Als Fluoreszenzstandard wird in der vorliegenden Arbeit der in Abschnitt 5.1.1 beschriebene Festkörper verwendet. Aus diesem Grund wird im Folgenden lediglich ein Korrekturfaktor $C_{\text{Be, Pr}}$ zur Korrektur der Variation der optischen Weglänge innerhalb der zu kalibrierenden Probe verwendet.

Der dritte Unterschied zwischen den beiden optischen Systemen besteht im Winkel θ_{Det} unter dem das Fluoreszenzsignal aufgezeichnet wird. Zum Ausgleich dieses Unterschieds muss die winkelabhängige Abstrahlcharakteristik $G(\theta_{\text{Det}})$ der Probe bzw. des Standards berücksichtigt werden. Dieser Einfluss wird im Korrekturfaktor C_{Det} beschrieben durch,

$$C_{\text{Det}} = G(\theta_{\text{Det, Ls}}) / G(\theta_{\text{Det, Sp}}). \quad (6.10)$$

Um den Einfluss auf das detektierte Signal bei Messung des Standards als auch bei Messung der Probe zu berücksichtigen, wird zwischen den Korrekturfaktoren $C_{\text{Det, Std}}$ für den Fluoreszenzstandard sowie $C_{\text{Det, Pr}}$ für die Probe unterschieden.

Kombination der Gleichungen 6.7 bis 6.10 führt schließlich zu

$$F_{\text{n, Ls}}(d) = F_{\text{n, Sp}}(d) \frac{C_{\text{Be, Pr}} C_{\text{s, Pr}} C_{\text{Det, Pr}}}{C_{\text{s, Std}} C_{\text{Det, Std}}}. \quad (6.11)$$

Zur besseren Übersichtlichkeit können alle winkelabhängigen Korrekturfaktoren zu einem gemeinsamen Korrekturfaktor C_θ zusammengefasst werden als

$$C_\theta = \frac{C_{\text{Be, Pr}} C_{\text{Det, Pr}}}{C_{\text{Det, Std}}}. \quad (6.12)$$

Probenpräparation

Wie zu Beginn der Methodenbeschreibung beschrieben, soll zur Charakterisierung der Schmierstoffe im Spektrometer eine Dünnschichtküvette verwendet werden. Je nach Öltyp und Anregungswellenlänge sind Schichtdicken im Bereich von 20 bis 100 μm erforderlich, um die für eine fehlerfreie Messung erforderliche Absorbanz von weniger als 0,1 zu erreichen. Zwar sind Dünnschichtküvetten für Transmissionsmessungen kommerziell erhältlich, diese sind auf Grund ihrer Größe sowie der Verwendung fluoreszierender Materialien jedoch nicht für Messungen im Fluoreszenzspektrometer geeignet. Aus diesem Grund wurde innerhalb der vorliegenden Arbeit eine neuartige Dünnschichtküvette entwickelt. Abbildung 6-11 zeigt die entwickelte Küvette mit einer Abmessung von 38 x 64 x 15 mm^3 .

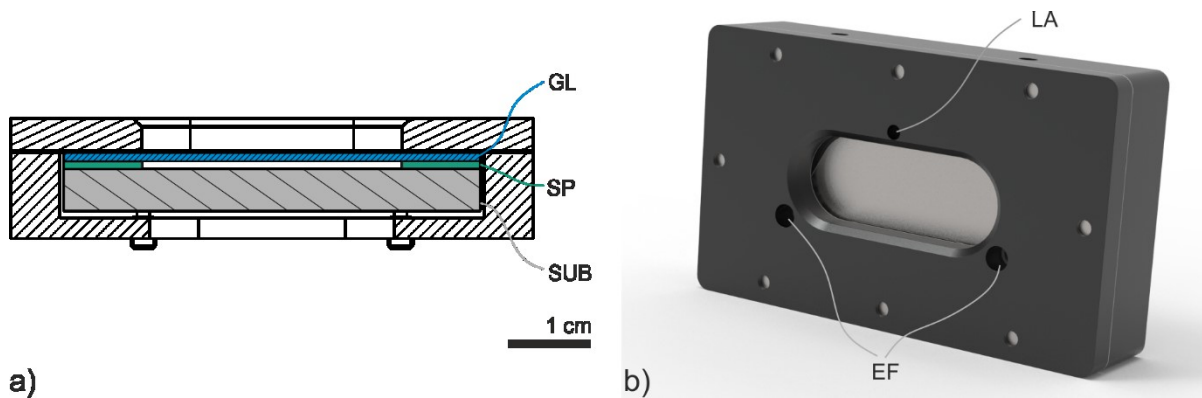


Abbildung 6-11: Profilzeichnung (a) und Skizze (b) der innerhalb der vorliegenden Arbeit entwickelten Dünnschichtküvette. Zur Einstellung der Schichtdicke werden verschiedene Abstandshalter (SP) zwischen Substrat (SUB) und Deckglas (GL) gelegt. Die Küvette wird durch zwei verschließbare Einfüllöffnungen (EF) gefüllt. Eine dritte Öffnung dient als Luftauslass (LA).

Die Küvette besteht im Wesentlichen aus einem schwarz eloxierten Aluminiumrahmen. Zur Einstellung verschiedener Schichtdicken werden lasergeschnittene Aluminiumfolien verwendet. Zur Aufzeichnung der nachfolgend gezeigten Ergebnisse wurden Folien mit einer Dicke von 10, 30 und 50 μm genutzt. Die Abstandshalter werden zwischen Deckglas und einem Substrat eingelegt. Um die Nutzung verschiedener Substratmaterialien mit unterschiedlicher Dicke zu ermöglichen, wird das Substrat mittels Schrauben gegen den Abstandshalter und das Deckglas gedrückt. Zur Aufzeichnung der nachfolgenden Ergebnisse wurde ein Objektträger aus Quarzglas als Substrat

verwendet. Auf Grund möglicher Unebenheiten des Abstandshalters sowie des Substratmaterials kann die Dicke der Küvette zwischen einzelnen Montagen variieren. Aus diesem Grund wird die tatsächliche Dicke der Probenkammer zwischen Substratmaterial und Deckglas vor jeder Messung mit einem konfokalen 3D-Laser-Scanning-Mikroskop (Keyence, VK 9700) neu bestimmt. Nach der Messung der Dicke der Probenkammer wird die Küvette mit einer Pipette gefüllt. Die Füllung der Küvette erfolgt über zwei Öffnungen, eine dritte Öffnung dient als Luftauslass zur Vermeidung von Luftblasen. Um das Verdampfen flüchtiger Substanzen zu verhindern, kann die Küvette mit Madschrauben verschlossen werden.

Wie in Formel 6.12 beschrieben, ist für den Transfer des normierten Fluoreszenzsignals F_n zwischen verschiedenen optischen Systemen die Kenntnis über die winkelabhängige Abstrahlcharakteristik der Fluoreszenzemission sowohl der gefüllten Dünnschichtküvette als auch des Fluoreszenzstandards erforderlich. Zur Bestimmung der Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzemission wurden innerhalb der vorliegenden Arbeit zwei Laboraufbauten implementiert. Abbildung 6-12 zeigt Skizzen dieser Aufbauten zur Charakterisierung der Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzemission. Die Skizze in Abbildung 6-12(a) zeigt den Aufbau zur Untersuchung der winkelabhängigen Abstrahlcharakteristik $G(\theta_{\text{Det}})$. Für die Analyse wird die Probe orthogonal mit Licht einer Laserdiode bei 405 nm Wellenlänge beleuchtet. Zur winkelaufgelösten Detektion der Fluoreszenzemission wird ein Detektormodul auf einem schwenkbaren Arm montiert. Das Detektormodul besteht analog zum Detektormodul des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Fluoreszenz-Laserscanners aus einer Abbildungslinse, einem Bandpassfilter und einem Photomultiplier.

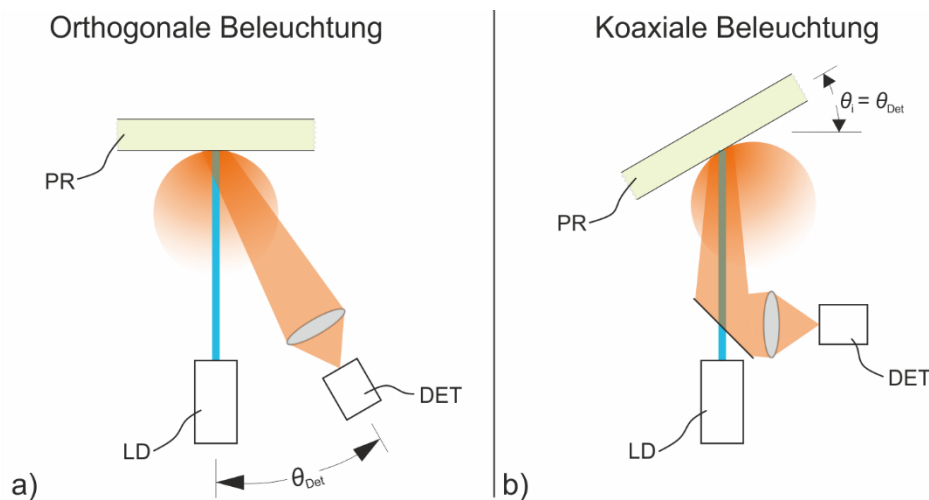


Abbildung 6-12: Skizzen der Laboraufbauten zur Charakterisierung der Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzemission der Dünnschichtküvette sowie des Fluoreszenzstandards. Der erste Aufbau (a) ermöglicht die Analyse der winkelabhängigen Abstrahlcharakteristik $G(\theta_{\text{Det}})$. Der zweite Aufbau ermöglicht die Charakterisierung der Winkelabhängigkeit C_θ bei einer zur Beleuchtung koaxialen Detektion der Fluoreszenzemission. In beiden Aufbauten wird die Probe (PR) mit einer Laserdiode (LD) bei einer Wellenlänge von 405 nm beleuchtet. Die Fluoreszenzemission wird mittels eines Detektormoduls (DET) bestehend aus einem Bandpassfilter und einem Photomultiplier aufgezeichnet.

Wie in Abbildung 6-10(b) dargestellt, erfolgt beim verwendeten Fluoreszenz-Laserscanner die Detektion des Fluoreszenzlichts koaxial zur Beleuchtung. Für das Spektrometer wird in diesem Abschnitt vereinfacht ein identischer Beleuchtungs- und Beobachtungswinkel von $\theta_i = \theta_{\text{Det}} = 45^\circ$ angenommen. Zusätzlich wird angenommen, dass die Abstrahlcharakteristik der untersuchten Proben unabhängig vom Beleuchtungswinkel ist. Der in Abbildung 6-12(b) skizzierte Aufbau ermöglicht die direkte Charakterisierung der Winkelabhängigkeit C_θ bei koaxialer Beleuchtung. Unter

der genannten Annahme einer vom Beleuchtungswinkel unabhängigen Abstrahlcharakteristik gilt die auf diese Weise bestimmte Winkelabhängigkeit C_θ sowohl bei coaxialer Beleuchtung als auch bei identischen Beleuchtungs- und Beobachtungswinkeln. Zur Umsetzung des in Abbildung 6-12(b) skizzierten Experiments wurden sowohl die Dünnschichtküvette als auch der Fluoreszenzstandard auf einem Goniometertisch innerhalb der Probenkammer des Fluoreszenz-Laserscanners platziert. Zur Analyse der Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzemission wurde in den aufgezeichneten Fluoreszenzbildern das mittlere Signal innerhalb der Probenfläche ausgewertet.

6.6.2 Ergebnisse

Abbildung 6-13(a) zeigt mit dem Fluoreszenzspektrometer aufgenommene Spektren bei einer Beleuchtung der Proben mit Licht einer Wellenlänge von 405 nm. Dargestellt sind die Fluoreszenzspektren der Analyse zweier mit Öl gefüllten Küvetten sowie des Fluoreszenzstandards USFS 461. Die erste Küvette ist mit einer 37 μm dicken Schicht des Umformöls KTL N 16 gefüllt. Die zweite Küvette ist mit einer 260 μm dicken Schicht des Korrosionsschutzöls RP 4107 S gefüllt. Da die Fluoreszenzemission des Fluoreszenzstandards deutlich stärker ist als die Fluoreszenzemission der präparierten Ölschichten, wurde während der Messung des Standards ein OD1 Neutralsdichtefilter jeweils im Anregungs- sowie Detektionsstrahlengang des Spektrometers installiert. Die verwendeten Neutralsdichtefilter weisen eine Transmission von 10 % des Lichts im Spektralbereich von 400 bis 700 nm auf. Bei Verwendung beider Filter wird die aufgezeichnete Fluoreszenzintensität somit auf 1 % des bei Messung ohne Filter zu erwartenden Signals abgeschwächt.

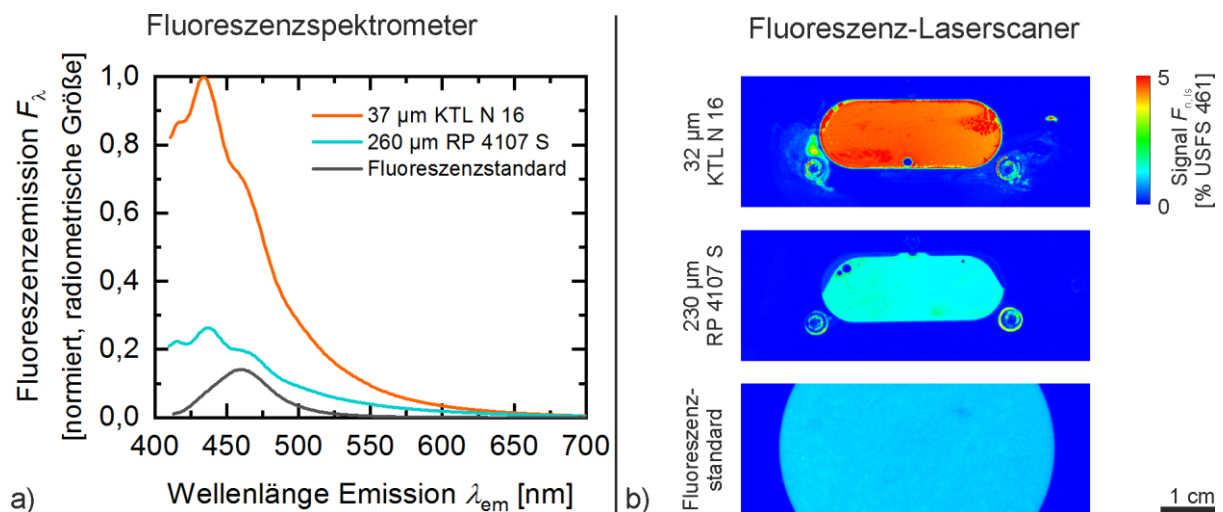


Abbildung 6-13: Ergebnis der Analyse des Fluoreszenzstandards sowie zweier mit den Schmierstoffen RP 4107 S und KTL N 16 gefüllter Küvetten mit einem Fluoreszenzspektrometer sowie dem 2D Fluoreszenz-Laserscanner. Dargestellt sind die Fluoreszenzspektren F_λ der Proben bei Anregung mit Licht bei 405 nm Wellenlänge (a) sowie die mit dem Fluoreszenz-Laserscanner aufgezeichneten Fluoreszenzbilder (b) beider Küvetten sowie des Fluoreszenzstandards. Zur Analyse aller Proben mit derselben Sensitivitätseinstellung wurde das Signal des Fluoreszenzstandards mit Hilfe von Neutralsdichtefiltern abgeschwächt.

Abbildung 6-13(b) zeigt mit dem 2D Fluoreszenz-Laserscanner aufgezeichnete Fluoreszenzbilder der im Spektrometer analysierten Proben. Abweichend zu den Messungen im Spektrometer wird ein einzelner OD1-Filter direkt auf der Oberfläche des Fluoreszenzstandards platziert. Auf Grund des coaxialen Aufbaus des Laserscanners passieren sowohl das Licht des Anregungslasers als auch

die Fluoreszenzemission diesen OD1-Filter. Somit wird auch bei der Messung im Fluoreszenz-Laserscanner das Signal des Fluoreszenzstandards auf 1 % des bei Messung ohne Filter zu erwartenden Signals abgeschwächt.

Wie im Methodenteil beschrieben, variieren sowohl der Beleuchtungswinkel als auch der Beobachtungswinkel zwischen den verglichenen Fluoreszenzmesssystemen. Für den Transfer von Kalibrierdaten zwischen beiden Systemen muss daher die Winkelabhängigkeit des von den Proben emittierten Fluoreszenzlichts berücksichtigt werden. Abbildung 6-14 zeigt das Fluoreszenzsignal als Funktion des Betrachtungswinkels bei orthogonaler Beleuchtung beider Probentypen. Die in Abbildung 6-14(a) gezeigten Ergebnisse wurden mit dem in Abbildung 6-12(a) skizzierten Aufbau aufgezeichnet.

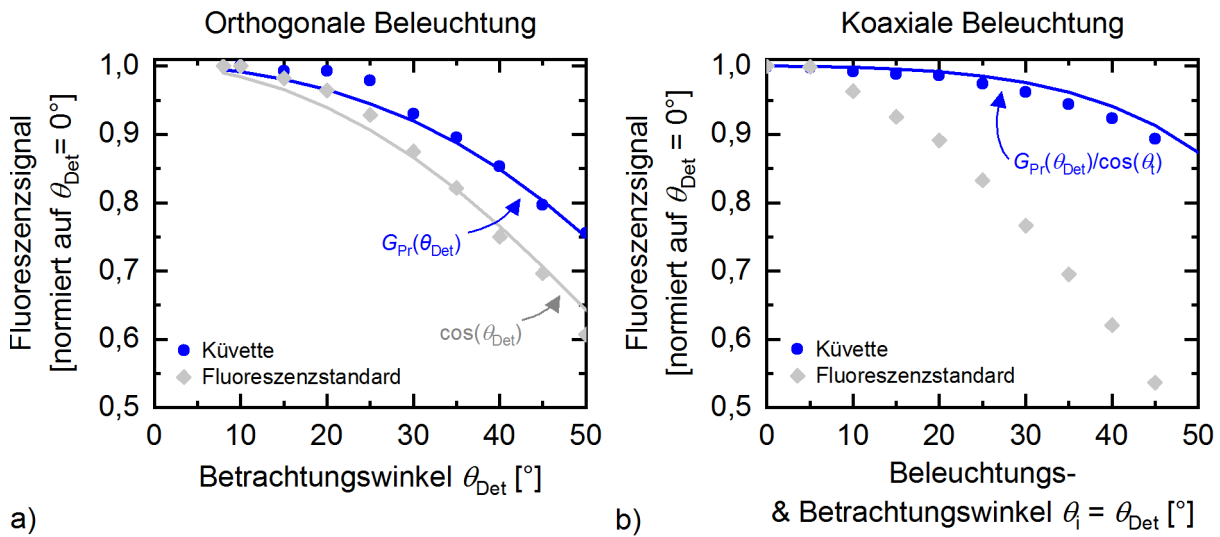


Abbildung 6-14: Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzemission einer mit Schmierstoff gefüllten Küvette sowie des Fluoreszenzstandards. Das linke Diagramm (a) zeigt das Signal als Funktion des Betrachtungswinkels bei orthogonaler Beleuchtung der Proben. Der zur Aufzeichnung dieser Ergebnisse genutzte Versuchsaufbau ist in Abbildung 6-12(a) skizziert. Das rechte Diagramm (b) zeigt das Signal als Funktion des Betrachtungswinkels bei zur Betrachtungsrichtung koaxialer Beleuchtung. Der zur Aufzeichnung dieser Ergebnisse genutzte Versuchsaufbau ist in Abbildung 6-12(b) skizziert.

Wie durch das lambertsche Kosinusetz beschrieben, ist die von einem idealen diffusen Strahler emittierte Strahlungsintensität direkt proportional zum Kosinus des Betrachtungswinkels θ_{Det} zwischen der Richtung des emittierten Lichts und der Normalen zur Oberfläche des Strahlers [95]. Bei Betrachtung des Strahlers mit einem Detektor ist die vom Detektor erfasste Fläche umgekehrt proportional zum Kosinus des Betrachtungswinkels θ_{Det} . Daher ist die von einem Detektor erfasste Strahlung bei Beobachtung eines Lambert-Strahlers im Allgemeinen unabhängig vom Betrachtungswinkel. Wie in Abbildung 6-12 skizziert, ist bei dem zur Charakterisierung verwendeten Aufbau die vom Anregungslaser beleuchtete Fläche kleiner als das Sichtfeld der Detektionsoptik. In diesem speziellen Fall kompensiert die mit zunehmendem Betrachtungswinkel θ_{Det} zunehmende Fläche des Sichtfelds des Detektors nicht die Abnahme der Strahlungsintensität mit zunehmendem Betrachtungswinkel. Somit nimmt in diesem Fall die detektierte Lichtleistung eines lambertschen Fluoreszenzstrahlers direkt proportional zum Cosinus des Betrachtungswinkels θ_{Det} ab. Die Ergebnisse in Abbildung 6-14(a) zeigen die lambertschen Emissionseigenschaften des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Fluoreszenzstandards.

Die in Abbildung 6-14(a) ebenfalls dargestellten Ergebnisse der Messung der winkelabhängigen Abstrahlcharakteristik $G_{\text{Pr}}(\theta_{\text{Det}})$ der fluoreszierenden Schicht innerhalb der Küvette zeigen

eine im Vergleich zu einem Lambert-Strahler breitere Abstrahlcharakteristik. Der Kurvenverlauf der Abstrahlcharakteristik ist hierbei gegeben durch

$$G_{\text{Pr}}(\theta_{\text{Det}}) = \frac{\cos(\theta_{\text{Det}})}{\cos(\theta_{\text{Det},t})}, \quad (6.13)$$

wobei $\theta_{\text{Det},t}$ den Beobachtungswinkel nach Brechung des Lichts an der Grenzfläche zwischen Luft und Küvette beschreibt.

Abbildung 6-14(b) zeigt das detektierte Fluoreszenzsignal als Funktion des Betrachtungswinkels bei zur Betrachtungsrichtung coaxialen Beleuchtung. Die in Abbildung 6-14(b) gezeigten Ergebnisse wurden mit dem in Abbildung 6-12(b) skizzierten Aufbau aufgezeichnet. Der verwendete Fluoreszenzstandard zeigt im Vergleich zu den in Abbildung 6-14(a) gezeigten Ergebnissen eine stärkere Abnahme des detektierten Fluoreszenzsignals bei zunehmendem Betrachtungswinkel. Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse der Analyse der Fluoreszenzemission der mit Öl gefüllten Küvette eine geringere Signalabnahme als Funktion des Betrachtungswinkels. Diese verringerte Abnahme kann mit der in Formel 2.3 beschriebenen Zunahme der Absorptionslänge l des Anregungslichts innerhalb der fluoreszierenden Schicht begründet werden und ist somit umgekehrt proportional zum Kosinus des Winkels θ_t der Lichtausbreitung innerhalb der Schicht.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse in Abbildung 6-14(b) einen signifikanten Unterschied zwischen der winkelabhängigen Abstrahlcharakteristik einer fluoreszierenden Schicht innerhalb der Küvette sowie des Fluoreszenzstandards. Bei Betrachtung des verwendeten Fluoreszenzstandards unter einem Winkel von $\theta_i = \theta_{\text{Det}} = 45^\circ$ sinkt das detektierte Signal auf 54 % des bei $\theta_i = \theta_{\text{Det}} = 0^\circ$ erfassten Signals. Im Gegensatz dazu nimmt das Signal der gefüllten Küvette bei gleicher Neigung der Probe nur auf 90 % ab. Wie durch Formel 6.11 und 6.12 beschrieben, muss dieser Unterschied bei der Übertragung von Kalibrierdaten zwischen Laserscanner und Spektrometer berücksichtigt werden. Basierend auf den gezeigten experimentellen Ergebnissen ergibt sich der hierzu vorgeschlagene Korrekturfaktor somit zu $C_\theta = \frac{0,54}{0,9} = 0,61$.

Die Diagramme in Abbildung 6-15 vergleichen die Fluoreszenzsignale der mit unterschiedlich dicken Schichten verschiedener Schmierstoffe gefüllten Küvetten nach Normierung auf das Signal des Fluoreszenzstandards. In den dargestellten Diagrammen werden, jeweils die Signale, die mit dem Fluoreszenzspektrometer bzw. dem Fluoreszenz-Laserscanner aufgezeichneten wurden, verglichen. Die in Abbildung 6-15(a) dargestellten, mit dem Spektrometer aufgezeichneten, normierten Fluoreszenzsignale $F_{n,sp}$ ergeben sich durch Integration der in Abbildung 6-13(a) gezeigten vollständigen Fluoreszenzspektren F_λ . Die mit dem Fluoreszenz-Laserscanner aufgezeichneten normierten Fluoreszenzsignale $F_{n,ls}$ ergeben sich aus der Auswertung des durchschnittlichen Detektorsignals der in Abbildung 6-13(b) gezeigten Fluoreszenzbilder.

Wie in Abbildung 6-15(a) zu erkennen, weichen die Rohdaten der mit beiden Systemen aufgezeichneten Messungen über 100 % ab. Wie durch Formel 6.8 und 6.11 beschrieben, müssen zum Erreichen vergleichbarer Ergebnisse die Rohdaten der Messungen im Spektrometer an die spektralen Eigenschaften des Laserscanners angepasst werden, indem lediglich die Fluoreszenzemission im Wellenlängenbereich von $\lambda_l = 420$ bis $\lambda_h = 500$ nm ausgewertet wird. Abbildung 6-15(b) zeigt die Ergebnisse unter Berücksichtigung des auf diese Weise bestimmten Korrekturfaktors C_s . Diese spektral korrigierten Ergebnisse weisen weiterhin einen signifikanten Unterschied der mit beiden Systemen aufgezeichneten Fluoreszenzsignale auf.

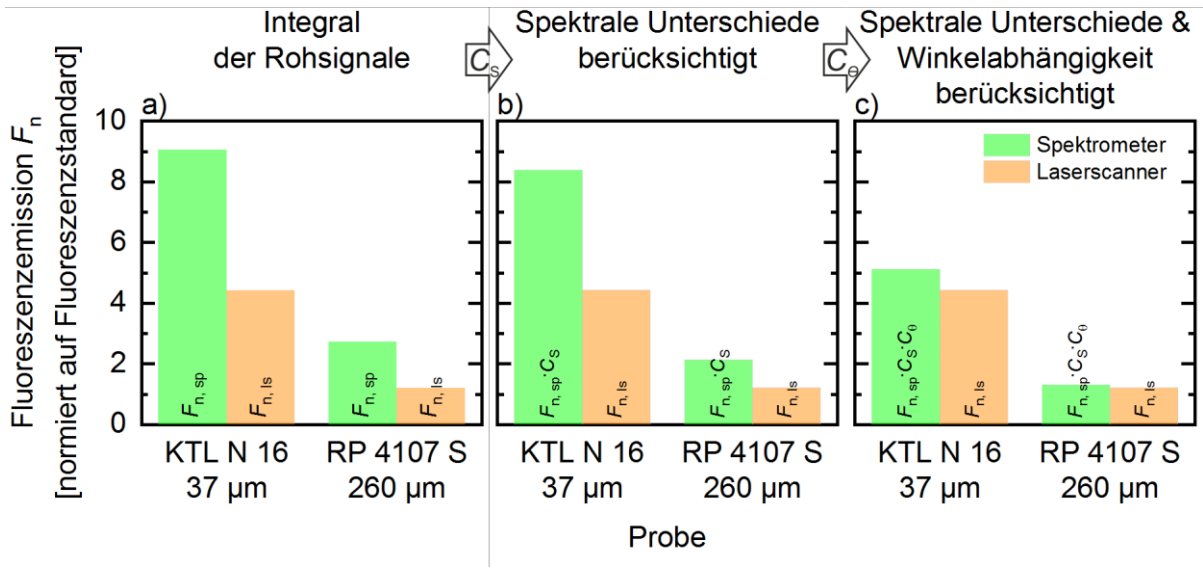


Abbildung 6-15: Fluoreszenzsignale verschiedener mit den Schmierstoffen RP 4107S und KTL N 16 gefüllter Küvetten. In den dargestellten Diagrammen werden jeweils die Signale, die mit dem Fluoreszenzspektrometer bzw. dem Fluoreszenz-Laserscanner aufgezeichnet wurden, verglichen. Alle Fluoreszenzsignale wurden auf das Signal des Fluoreszenzstandards USFS 461 normiert. Die Rohdaten der mit beiden Messsystemen aufgezeichneten normierten Fluoreszenzsignale F_n unterscheiden sich signifikant (a). Auch bei Korrektur der spektralen Unterschiede beider Messsysteme unterscheiden sich die Ergebnisse weiterhin (b). Durch die zusätzliche Korrektur der winkelabhängigen Fluoreszenzeigenschaften können die Abweichungen der mit beiden Messsystemen aufgezeichneten Ergebnisse minimiert werden (c).

Abbildung 6-15(c) zeigt die Ergebnisse nach der zusätzlichen Korrektur der winkelabhängigen Abstrahlcharakteristik durch Anwendung des zuvor experimentell bestimmten Korrekturfaktors C_{θ} . Wie in Abbildung 6-15(c) zu erkennen, führt die Anwendung aller durch Formel 6.11 beschriebenen Korrekturen zu einer deutlichen Verringerung der Abweichung der mit beiden Systemen aufgezeichneten normierten Fluoreszenzsignale. Das mit dem Spektrometer aufgezeichnete Signal entspricht nach Anwendung aller Korrekturen in etwa dem 1,15-fachen des mit dem Laserscanner aufgezeichneten Signals. Für diese verbleibende Abweichung liegen verschiedene Ursachen vor. Bei der Aufnahme der Fluoreszenzspektren ist die Positionierung der Probe entscheidend für die detektierte Signalamplitude. Während die entwickelte Küvette eine rechteckige Form hat, handelt es sich beim verwendeten Fluoreszenzstandard um eine Scheibe mit einem Durchmesser von 2 Zoll. Eine mögliche Ursache für die verbleibende Abweichung ist somit die möglicherweise geringfügig unterschiedliche Positionierung beider Proben im Spektrometer auf Grund ihrer unterschiedlichen geometrischen Form. Ein weiterer Grund für die verbleibende Abweichung von 15 % ist die vereinfachte Annahme identischer Winkel $\theta_i = \theta_{\text{Det}} = 45^\circ$ sowohl für die Beleuchtung als auch für die Detektion im Fluoreszenzspektrometer.

Nach den fresnelschen Formeln variiert der Reflexionsgrads R an der Grenzfläche in Abhängigkeit des Beleuchtungswinkels sowie der Polarisation. Für die Messungen im Spektrometer wird unpolarisiertes Licht zur Beleuchtung genutzt. Wie in Abbildung 2-6(a) zu erkennen, kann bei Verwendung von unpolarisiertem Licht ein möglicher Einfluss dieser Winkelabhängigkeit des Reflexionsgrads R an der Grenzfläche zwischen Deckglas und Luft im Winkelbereich von 0° bis 45° jedoch vernachlässigt werden.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die innerhalb der Arbeit entwickelte Methode zur Übertragung von Kalibrierdaten zwischen Fluoreszenzmesssystemen mit unterschiedlichen optischen Aufbauten geeignet ist. In der Praxis ist jedoch zu beachten, dass der durch dieses Verfahren induzierte Fehler mit zunehmenden Unterschied der optischen Aufbauten zunimmt.

6.7 Diskussion der Ergebnisse zur Kalibrierung bildgebender Fluoreszenzmesssysteme

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden sechs verschiedene Methoden zur Kalibrierung von Fluoreszenzsensoren implementiert und charakterisiert. Zur Bewertung der Genauigkeit der Kalibriermethoden wurde die mittlere Abweichung der zur Kalibrierung verwendeten Proben von der linearen Kalibrierfunktion ausgewertet. Tabelle 6-2 fasst die Ergebnisse für verschiedene Kalibrierungsmethoden zusammen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass zur Charakterisierung der verschiedenen Kalibriermethoden unterschiedliche Schmierstoffe verwendet wurden.

Tabelle 6-2: Vergleich der Genauigkeit der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Kalibriermethoden. Die Tabelle zeigt die mittlere Abweichung der zur Kalibrierung verwendeten Proben von der linearen Kalibrierfunktion.

Kalibrierung durch	empfohlener Messbereich	mittlere Abweichung $\Delta\rho_{A,0}$
gravimetrische Referenzmessung	$\rho_A > 0,2 \text{ g/m}^2$	$\pm 50 \text{ mg/m}^2$
Referenzmessung mittels IR-Sensor	$\rho_A > 0,2 \text{ g/m}^2$	$\pm 50 \text{ mg/m}^2$
Analyse des Oberflächenkohlenstoffs	$\rho_A < 0,2 \text{ g/m}^2$	$\pm 1 \text{ mgC/m}^2$
Druck bekannter Schmierstoffschichten	$\rho_A < 0,5 \text{ g/m}^2$	$\pm 7 \text{ mg/m}^2$

Die Analyse des Oberflächenkohlenstoffs mittels eines Mehrphasen-Kohlenstoffanalysators sowie das Aufdrucken dünner Schmierstoffschichten führen zu der geringsten absoluten Streuung der Kalibrierwerte. Diese Methoden eignen sich deshalb besonders zur Untersuchung der Nachweisgrenze von Fluoreszenzsensoren in Laborumgebungen.

Durch Aufschleudern von Öl-Lösemittel-Gemischen lassen sich zwar sehr homogene Schichten herstellen, je nach Ölsorte verändert sich die Benetzung der rotationsbeschichteten Oberflächen jedoch schon nach wenigen Minuten. Zur Herstellung langzeitstabiler Ölschichten wurden erstmalig Polymer-Öl-Schichten hergestellt. In den durchgeführten Arbeiten konnte die prinzipielle Machbarkeit dieser Kalibriermethode gezeigt werden. Die Nachweisgrenze der hergestellten Schichten ist im Wesentlichen durch die Eigenfluoreszenz des Substratmaterials bzw. der Polymermatrix beschränkt. Somit ist davon auszugehen, dass durch Optimierung der Materialauswahl Polymer-Öl-Schichten in zukünftigen Arbeiten zu langzeitstabilen praxisnahen Fluoreszenzstandards weiterentwickelt werden können.

Die in Abschnitt 6.1.2 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass Wägung mittels einer Feinwaage als Referenzmethode für die Kalibrierung für fluoreszierende Schichten bis zu $0,2 \text{ g/m}^2$ gut geeignet ist. Die größten Vorteile dieser Methode sind die vergleichsweise einfache Probenvorbereitung sowie die direkte Rückführbarkeit der Kalibrierung. Diese Kalibrierungsmethode erfordert jedoch ebenfalls eine saubere und vibrationsfreie Laborumgebung.

Um die Anforderung einer sauberen Laborumgebung während der Durchführung der Kalibrierung zu überwinden, wurden im vorliegenden Kapitel zwei neuartige Methoden zur Kalibrierung von Fluoreszenzsensoren vorgestellt. Als erste Möglichkeit wird die Nutzung eines zuvor kalibrierten Infrarot-Absorptionssensors zur Kalibrierung von Fluoreszenzsensoren untersucht. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass eine mittlere Abweichung von nur $\Delta\rho_{A, \emptyset} = \pm 0,1 \text{ g/m}^2$ zwischen den Ölbelegungen, die mit dem IR-Sensor kalibrierten Fluoreszenz-Laserscanner gemessen wurden, und den direkt mit einer Feinwaage bestimmten Referenzmessungen erreicht werden kann. Die durchgeführten Experimente zeigen für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Ölsorten sowie Stahloberflächen, dass die Messergebnisse des IR-Sensors signifikant weniger von der Schmierstoffsorte sowie der Oberfläche unter der Schmierstoffschicht abhängen als die mit dem Fluoreszenz-Laserscanner aufgezeichneten Signale. Ein Nachteil der als Referenz vorgeschlagenen IR-Sensortechnologie ist die niedrige Abtastrate, die keine vollflächige inline Messung dünner Schichten bei typischen Produktionsgeschwindigkeiten zulässt. Erst die Kombination beider Messtechnologien ermöglicht eine robuste quantitative und orts aufgelöste Inline-Messung von z. B. Schmiermittelschichten auf Blechen. Abbildung 6-16 zeigt ein Konzept für ein selbstkalibrierendes Inline-Fluoreszenzmesssystem zur Analyse von Schmiermittelschichten auf sich bewegendem Metallbändern.

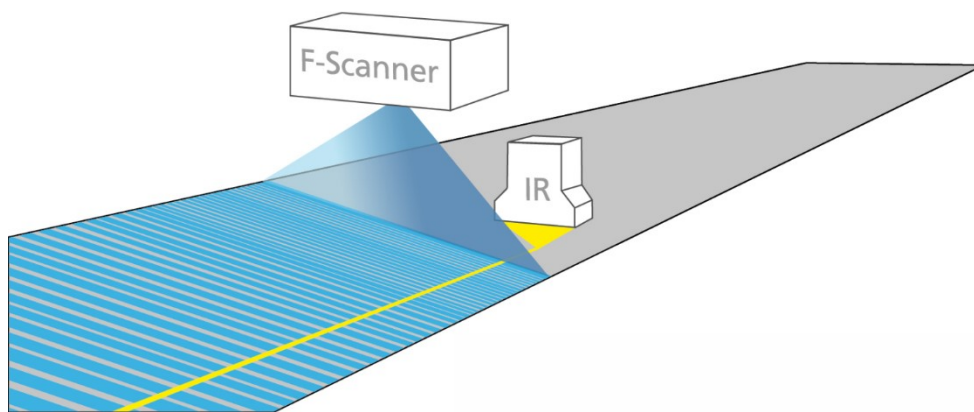


Abbildung 6-16: Auf Basis der vorgestellten Ergebnisse entwickeltes Konzept zur automatischen Kalibrierung eines bildgebenden Fluoreszenz-Laserscanners (F-Scanner) durch einen IR-Punktsensor (IR). Das vorgeschlagene Konzept kombiniert die Vorteile beider Messtechniken. Fluoreszenzmesssysteme ermöglichen hohe Abtastraten und damit bildgebende Inline-Messungen. Infrarot-Messsysteme zeigen eine im Vergleich zu Fluoreszenzsensoren weniger starke Abhängigkeit der Kalibrierung von der Ölart sowie den Substrateigenschaften.

Als zweite Möglichkeit zur Kalibrierung von Fluoreszenzsensoren außerhalb sauberer Laborumgebungen wird in dieser Arbeit erstmalig der Transfer von Kalibrierdaten zwischen verschiedenen optischen Aufbauten mittels eines Feststoff-Fluoreszenzstandards gezeigt. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen einen Fehler von weniger als 15 % bei der Übertragung von Kalibrierdaten zwischen einem Fluoreszenzspektrometer und dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten 2D Fluoreszenz-Laserscanner. Eine weitere Verbesserung dieser Ergebnisse wird für den Transfer von Kalibrierdaten zwischen Systemen mit ähnlicheren optischen Anordnungen erwartet. In den durchgeführten Experimenten wurde ein signifikanter Unterschied zwischen der winkelabhängigen Abstrahlcharakteristik der Fluoreszenzemission mit Öl gefüllter Küvetten und der Abstrahlcharakteristik des verwendeten Fluoreszenzstandards festgestellt. Dieser Unterschied kann durch die Verwendung alternativer Fluoreszenzstandards, wie beispielsweise farbstoffdotierten Polymerschichten [83] oder mit Seltenerdionen dotierte Gläser [98] verringert werden.

7 Fluoreszenz dünner Schichten

Dieser Abschnitt fasst die theoretischen sowie experimentellen Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Parameter auf das Fluoreszenzsignal zusammen. Abschnitt 7.1 stellt zunächst das hierzu verwendete Simulationsmodell vor. Die Abschnitte 7.2 bis 7.6 fassen die Ergebnisse der Untersuchungen zu einzelnen Einflussgrößen zusammen.

Abschnitt 7.7 stellte die Validierung einer innerhalb der vorliegenden Arbeit entwickelten Methode zur Berechnung des Einflusses innerer Filtereffekte auf das von einer Schicht emittierte Fluoreszenzspektrum vor. In Abschnitt 7.7.3 wird die Anwendung der Ergebnisse zur Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Schichtdickenmessung durch Auswertung des Fluoreszenzspektrums diskutiert.

7.1 Modellierung der Fluoreszenz dünner Schichten

Zum Verständnis des Einflusses verschiedener Parameter auf das Fluoreszenzsignal wurde die Ausbreitung von Anregungs- sowie Fluoreszenzlicht innerhalb der Schichten mit Hilfe der Software Zemax OpticStudio simuliert und ausgewertet. Der nachfolgende Abschnitt beschreibt zunächst die implementierten Simulationsmodelle. Anschließend wird in Abschnitt 7.1.2 kurz auf die Bestimmung der für die Durchführung der Simulation benötigten Kenngrößen eingegangen.

7.1.1 Simulationsmodelle

Die durchgeführten Simulationen wurden im nicht-sequentiellen Modus der Raytracing-Software Zemax OpticStudio implementiert. Analog zu dem in den Experimenten genutzten 2D Fluoreszenz-Laserscanner wird den Lichtstrahlen zur Fluoreszenzanregung eine Wellenlänge von 405 nm zugeordnet. Die Fluoreszenzemission wird vereinfacht durch Lichtstrahlen mit einer zugeordneten Wellenlänge von 450 nm modelliert. Für die Durchführung der Simulationen werden zwei verschiedene Typen von Schichten implementiert. Plane fluoreszierende Schichten werden als rechteckiges Volumen (in Zemax: rectangular volume object) sowie fluoreszierende Tropfen als optische Linsen (in Zemax: standard lens object) implementiert. Zur Umsetzung variabler Reflektivitäten des Substratmaterials wird der Unterseite der Schichten eine ideale Beschichtung (in Zemax: ideal coating) mit einem Reflexionsgrad R im Bereich von 0 % bis 100 % zugewiesen. Zur Simulation von Effekten, die durch Streuung am Substratmaterial verursacht werden, wird der Unterseite der implementierten Schichten ein in der Software integriertes Streumodell zugeordnet. Die Streucharakteristik an der Oberfläche wird hierbei über die Breite der Gauß-Verteilung der Richtung der gestreuten Strahlen beschrieben. Die Breite der Gauß-Verteilung wird in Zemax mittels einer dimensionslosen Größe σ definiert. Werte von $\sigma > 5,0$ führen zu einem nahezu lambertschen Streuverhalten einer Oberfläche [107]. Beispiele für die Streucharakteristik bei verschiedenen Werten von σ sind in den Ergebnissen im Abschnitt 7.3 dargestellt.

Zur automatisierten Analyse verschiedener Konfigurationen werden in der Zemax Macro Language implementierte Skripte genutzt. Diese Skripte ermöglichen beispielsweise die automatische

Auswertung der Gesamtleistung aller Fluoreszenzstrahlen in Abhängigkeit der Neigung der fluoreszierenden Schicht sowie der Reflektivität der Unterseite der Schicht. Jede Auswertung basiert auf der Simulation von mindestens 1×10^6 Beleuchtungsstrahlen.

Insgesamt wurden in der vorliegenden Arbeit drei Simulationsmodelle implementiert. Das erste Modell dient der Auswertung der Lichtleistung der Fluoreszenzemission in Abhängigkeit der Substrateigenschaften. Die beiden weiteren Modelle erlauben die separate Analyse von Einflüssen auf die absorbierte Lichtleistung P_{abs} bzw. auf die Abstrahlcharakteristik der Fluoreszenzemission.

Im ersten Simulationsmodell wird die Fluoreszenz einer Schicht durch die Zuweisung von Streueigenschaften moduliert. Hierzu besteht in Zemax die Möglichkeit der Definition einer Wellenlängenverschiebung in Kombination mit einem Streuwinkel von $\pm 180^\circ$. Abbildung 7-1 zeigt den prinzipiellen Aufbau dieses Simulationsmodells.

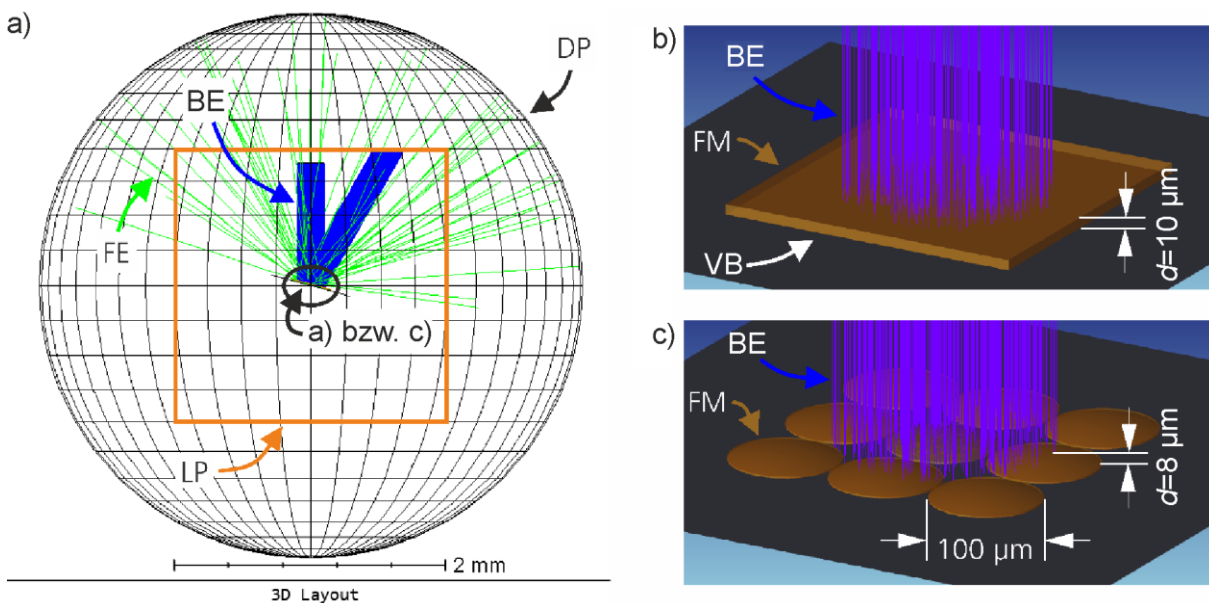


Abbildung 7-1: In Zemax implementiertes Modell zur Simulation der Fluoreszenzemission in Abhängigkeit verschiedener Parameter. Dargestellt sind eine Skizze des kompletten Modells (a) sowie Detailansichten der Modellierung einer planaren fluoreszierenden Schicht (b) bzw. fluoreszierender Tropfen (c). BE: Fluoreszenzanregung; FE: Fluoreszenzemission; LP: Langpassfilter; DP: Detektor polar; FM: fluoreszierendes Material; VB: variable Beschichtung.

Die Fluoreszenzanregung erfolgt durch Beleuchtung mit einer Lichtquelle (in Zemax: source ellipse object). Zur Analyse der "gestreuten Fluoreszenzstrahlen" wird die fluoreszierende Schicht von einem kugelförmigen Detektor (in Zemax: detector polar object) umschlossen. Zur Unterdrückung von reflektiertem Anregungslicht wird mittels einer sogenannten „Zemax table coating definition“ ein Langpassfilter implementiert.

Das zweite Modell erlaubt die Analyse der absorbierten Leistung P_{abs} als Funktion der Tropfenform, des Einfallswinkels des Anregungslichts sowie der Reflektivität auf der Unterseite der Schicht. Hierzu wird dem die fluoreszierende Schicht repräsentierenden Material ein Absorptionskoeffizient α zugeordnet. Zur Simulation der Fluoreszenzanregung wird eine Lichtquelle (in Zemax: source ellipse object) auf die Schicht ausgerichtet. Zur Auswertung der absorbierten Lichtleistung wird innerhalb der Schicht ein Detektor (in Zemax: detector volume object) platziert.

Das dritte Simulationsmodell dient der Analyse der Emissionseigenschaften unterschiedlicher Schichten. Hierzu wird den die Schicht repräsentierenden Objekten eine Lichtquelle (in Zemax:

source object) zugeordnet. Die Eigenschaften der Lichtquelle wurden so gewählt, dass an gleichmäßig verteilten Positionen innerhalb der Schicht Lichtstrahlen abgestrahlt werden. Die Winkelverteilung der Strahlen ist isotrop, das heißt, die Strahlen werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle Raumrichtungen abgestrahlt. Die winkelaufgelöste Analyse der auf diese Weise modulierten Fluoreszenzemission erfolgt durch einen außerhalb der Schicht platzierten kugelförmigen Detektor (in Zemax: detector polar object).

7.1.2 Bestimmung benötigter Kenngrößen

Zweck der durchgeführten Simulationen ist das Verständnis experimentell beobachteter Einflüsse auf das Fluoreszenzsignal dünner Schichten. Zur Durchführung möglichst realitätsnaher Simulationen ist daher die Kenntnis der Eigenschaften der im Experiment verwendeten Materialien erforderlich.

Als fluoreszierende Substanz wird in den in Abschnitt 7.2 bis 7.4 beschriebenen Experimenten das Umformöl Multidraw KTL N 16 (Zeller + Gmelin) verwendet.

Der folgende Abschnitt gibt eine Übersicht über die Charakterisierung des verwendeten Umformöls zur Bestimmung der benötigten Kenngrößen.

Absorptions- & Fluoreszenzeigenschaften

Zur Bestimmung der Absorptionseigenschaften wird ein Zweistrahl UV/VIS/NIR-Spektrometer (Perkin Elmer, Lambda 900) verwendet. Zur Bestimmung der Fluoreszenzeigenschaften wird das Öl mit der im Abschnitt 6.6.1 beschriebenen Dünnschichtküvette in einem Fluoreszenzspektrometer (Jasco, FP-5800) analysiert. Abbildung 7-2 zeigt die mit den Spektrometern aufgezeichneten Spektren.

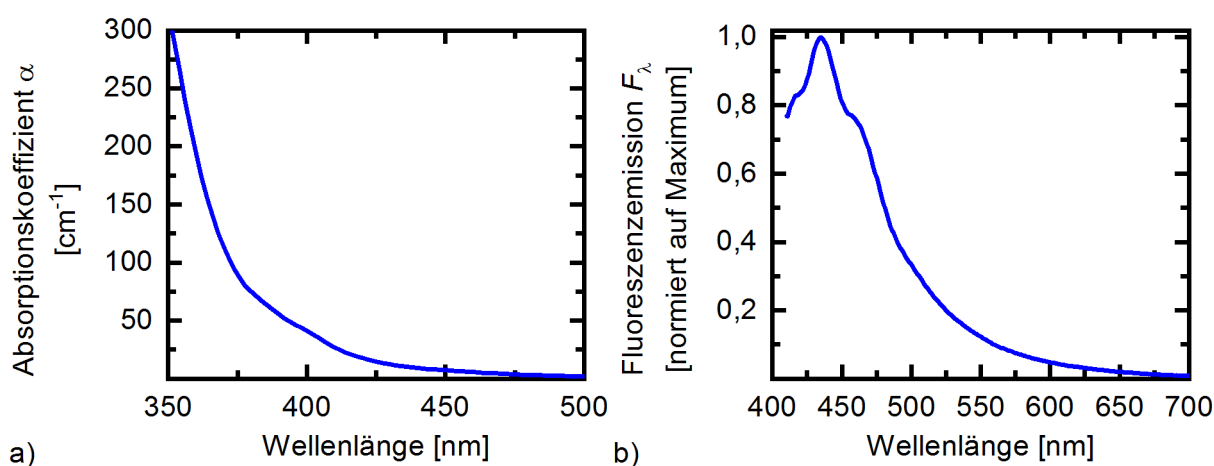


Abbildung 7-2: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des für die in Kapitel 7 beschriebenen Experimente verwendeten Umformöls KTL N 16. Das Absorptionsspektrum (a) zeigt den Absorptionskoeffizienten α bezogen auf den natürlichen Logarithmus. Das dargestellte Fluoreszenzemissionsspektrum (b) wurde bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 405 nm aufgezeichnet.

Basierend auf dem in Abbildung 7-2(a) gezeigten Ergebnis der Absorptionsmessung wird für die Simulationen ein Absorptionskoeffizient von $\alpha = 30 \text{ cm}^{-1}$ bei der Anregungswellenlänge von 405 nm angenommen. Die Dicke der in den nachfolgend beschriebenen Experimenten verwendeten Schmiermittelschichten liegt im Bereich von $d = 1$ bis $40 \text{ }\mu\text{m}$. Nach Formel 2.18 werden bei Berücksichtigung des Absorptionskoeffizienten von $\alpha = 30 \text{ cm}^{-1}$ und einer optischen Weglänge von

$l = 10 \text{ }\mu\text{m}$ weniger als 3 % des Anregungslichts absorbiert. Der Absorptionskoeffizient am Maximum der Fluoreszenzemission bei 430 nm beträgt $\alpha = 12 \text{ cm}^{-1}$. Dies führt zu einer Reabsorption von 1 % des Fluoreszenzlichts, wenn das emittierte Fluoreszenzlicht eine Strecke von $l = 10 \text{ }\mu\text{m}$ innerhalb der Schicht zurücklegt. Auf Grund dieser nur geringen Reabsorption von Fluoreszenzlicht kann der sekundäre innere Filtereffekt bei den Simulationen vernachlässigt werden.

Kontaktwinkel

Die Form der auf einem sauberen Spiegel aufgetragenen Öltropfen wird mit einem Kontaktwinkelmesssystem analysiert (Krüss, drop shape analyzer EasyDrop). Abbildung 7-3 zeigt die mit dem Kontaktwinkelmesssystem aufgezeichnete Ansicht eines Tropfens KTL N 16 auf einem Spiegel. Für die nachfolgenden Experimente wird ein Kontaktwinkel im Bereich von $(18 \pm 3)^\circ$ angenommen.

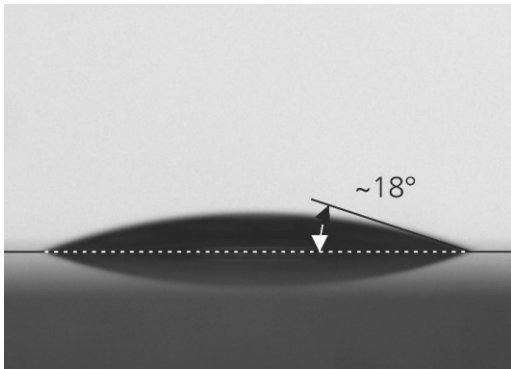


Abbildung 7-3: Mit einem Kontaktwinkelmesssystem aufgezeichnete Ansicht eines Tropfens des Umformöls KTL N 16 auf einem Spiegel.

Brechzahl

Die Brechzahl des Umformöls KTL N 16 wurde mit einem Abbe Refraktometer auf $n_{\text{Sch}} = 1,49$ bestimmt.

Reflexionsgrad der verwendeten Substratmaterialien

In den nachfolgenden Experimenten werden vier verschiedene Substratmaterialien verwendet. Den höchsten Reflexionsgrad weist ein dielektrischer Spiegel (Thorlabs BBSQ2-E02) mit einem Reflexionsgrad laut Datenblatt von $R_{\text{SU}} > 0,99$ im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 900 nm auf. Die Reflexionsgrade der drei weiteren Substratmaterialien wird mit dem Streulichtkanal des Fluoreszenz-Laserscanners bestimmt. Hierzu wird die Intensität des reflektierten Anregungslichts bei Beleuchtung der jeweiligen Substrate aufgezeichnet. Zur Bestimmung des Reflexionsgrads werden die gemessenen Intensitäten auf das Signal bei Messung des dielektrischen Spiegels normiert.

Neben dem dielektrischen Spiegel wird ein Aluminiumspiegel (Thorlabs ME2S-G01) mit einem gemessenen Reflexionsgrad von $R_{\text{SU}} = 0,89$, ein Goldspiegel (Thorlabs ME2S-M01) mit einem gemessenen Reflexionsgrad von $R_{\text{SU}} = 0,28$ sowie ein absorbierendes Glas (Thorlabs NE260B) mit einem Reflexionsgrad von $R_{\text{SU}} = 0,04$ verwendet. Die Angaben der gemessenen Reflexionsgrade beziehen sich jeweils auf die senkrechte Beleuchtung mit Licht bei einer Wellenlänge von 405 nm.

7.2 Einfluss der Reflektivität des Substratmaterials auf das Fluoreszenzsignal

Wie in Abschnitt 3.2.2 im Kapitel Stand der Technik beschrieben, wird in der wissenschaftlichen Literatur zur quantitativen Messung dünner Schichten im industriellen Umfeld in der Regel darauf verwiesen, dass Kalibrierungen separat für jede Kombination aus Schichtmaterial und Untergrund erstellt werden müssen. Zur Reduzierung der in der Praxis erforderlichen Anzahl durchzuführen-der Kalibrierungen wird in den nachfolgenden Abschnitten der Einfluss verschiedener Parameter auf das Fluoreszenzsignal untersucht. Als ein relevanter Parameter wird im vorliegenden Abschnitt 7.2 der Einfluss des Reflexionsgrads des Substratmaterials auf das emittierte Fluoreszenzsignal analysiert.

7.2.1 Methode

Zur experimentellen Umsetzung unterschiedlicher Reflexionsgrade R des Substratmaterials werden Ölschichten auf verschiedenen Spiegeln sowie einem stark absorbierenden Glas präpariert. Zur Vereinfachung wird für die Auswertung der Experimente sowie für die Simulationen ein konstanter Reflexionsgrad über den gesamten Wellenlängenbereich von 400 bis 600 nm angenommen. Der nachfolgende Abschnitt beschreibt sowohl die Untersuchung des Einflusses des Reflexionsgrads des Substratmaterials auf das Fluoreszenzsignal homogener planer Schichten als auch das von aus einzelnen Tropfen bestehenden Ölschichten abgegebene Fluoreszenzsignal.

Zur Herstellung planer homogener Schmierstoffschichten wird die in Abschnitt 6.6.1 beschriebene Dünnschichtküvette verwendet. Zur Umsetzung der verschiedenen Reflexionsgrade werden die beschriebenen Spiegel nacheinander als Substrat in die Küvette eingesetzt. Beim Tausch der Spiegel wird die Küvette neu montiert und anschließend die Dicke des zu füllenden Volumens mit einem konfokalen 3D-Laser-Scanning-Mikroskop (Keyence, VK 9700) neu bestimmt.

Zur Herstellung von aus einzelnen Tropfen bestehenden Ölschichten werden die verschiedenen Substrate mittels einer Sprühdüse beölt. Zur Variation der Ölbelegung wird das Substrat mehrmals mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch den mit der Sprühdüse erzeugten Ölnebel bewegt. Die Bestimmung der Ölbelegung der auf diese Weise aufgesprühten Ölschichten erfolgt wie in Abschnitt 6.1.1 beschrieben gravimetrisch mit einer Feinwaage.

Zur Simulation des Einflusses des Reflexionsgrads auf die Fluoreszenzemission wird das in Abschnitt 7.1.1 als erstes beschriebene Simulationsmodell verwendet. In diesem Modell wird die Fluoreszenz einer Schicht durch die Zuweisung von Streueigenschaften moduliert.

7.2.2 Ergebnisse

Abbildung 7-4(b) zeigt beispielhaft Fluoreszenzaufnahmen des mit unterschiedlichen Mengen Öl besprühten Aluminiumspiegels. Das in Abbildung 7-4(a) dargestellte Diagramm zeigt die Auswertung der Fluoreszenzsignale von Öltropfen auf verschiedenen Substratmaterialien. Wie in Abschnitt 2.2.5 beschrieben, wurden alle Fluoreszenzsignale auf die Emission des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Fluoreszenzstandards USFS 461 normiert.

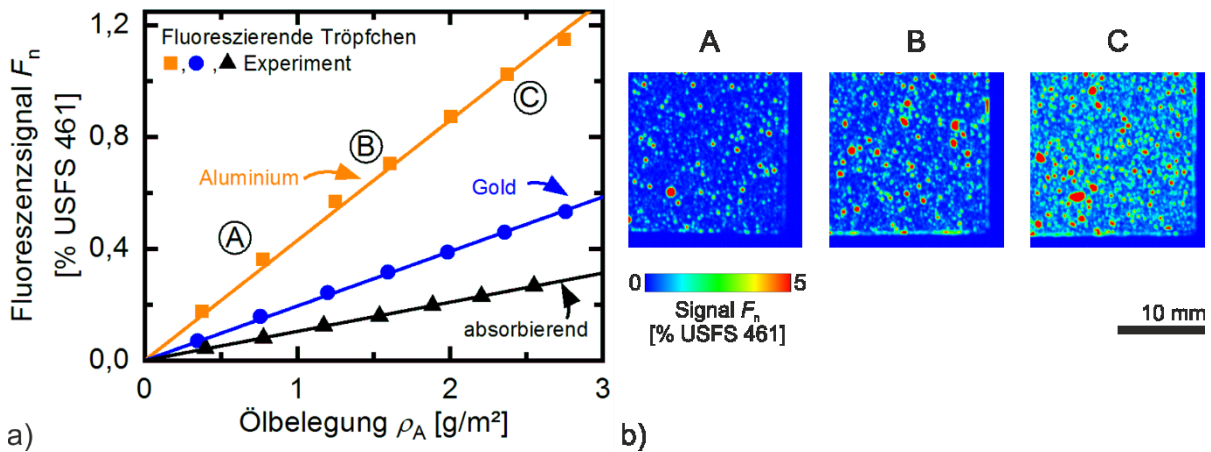


Abbildung 7-4: Einfluss des Reflexionsgrads R_{SU} des Substratmaterials auf das detektierte Fluoreszenzsignal F_n . Dargestellt ist die Auswertung des detektierten Fluoreszenzsignals F_n von mit verschiedenen Ölmengen besprühten Proben unterschiedlicher Reflektivität (a). Zusätzlich sind beispielhaft Ausschnitte der mit dem 2D Fluoreszenz-Laserscanner aufgezeichneten Fluoreszenzbilder eines mit unterschiedlichen Mengen Umformöl besprühten Aluminiumspiegels gezeigt (b).

Wie in Abbildung 7-4(a) zu erkennen, nimmt das Fluoreszenzsignal F_n mit zunehmender Belegungsichte ρ_A des auf die Oberfläche gesprühten Öls zu. In den in Abbildung 7-4(b) beispielhaft gezeigten Fluoreszenzbildern ist dieser Anstieg des Fluoreszenzsignals sowie der Anzahl der Schmierstofftröpfchen pro Fläche ebenfalls deutlich zu erkennen. Die durchschnittliche Dicke der fluoreszierenden Tröpfchen kann unter Verwendung der Dichte des Schmieröls abgeschätzt werden. Bei Annahme einer Dichte von $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ beträgt bei einer Ölbelegung von $\rho_A = 3 \text{ g/m}^2$ die durchschnittliche Dicke der Schmiermittelschicht $d = 3,3 \text{ }\mu\text{m}$. Wie nach Formel 2.20 zu erwarten, verhält sich bei den präparierten Schichtdicken das Fluoreszenzsignal proportional zur Ölbelegung. Die in Abbildung 7-4(a) gezeigten Geraden visualisieren den mittels linearer Regression bestimmten Zusammenhang zwischen Ölbelegung ρ_A und Fluoreszenzsignal F_n . Die so ermittelten Steigungen der Kalibriergeraden betragen für das Umformöl KTL N 16 bei Beölung des Aluminiumspiegels $0,43 \text{ } \%/(\text{g/m}^2)$, bei Beölung des Goldspiegels $0,20 \text{ } \%/(\text{g/m}^2)$ und bei Beölung des absorbierenden Filterglases $0,10 \text{ } \%/(\text{g/m}^2)$.

Wie in Abschnitt 2.2.4 theoretisch beschrieben, nimmt die Fluoreszenzemission mit zunehmendem Reflexionsgrad R_{SU} des Substrats zu. Zur Beschreibung dieses Effekts werden die Steigungen aller in Abbildung 7-4(a) gezeigten Kalibriergeraden auf die Steigung des absorbierenden Filterglases normiert. Abbildung 7-5(a) vergleicht diese Auswertung der experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen der durchgeführten Simulationen für fluoreszierende Tröpfchen mit einem Kontaktwinkel von 18 Grad. Sowohl die Simulationsergebnisse als auch die Ergebnisse der Experimente zeigen eine Verfünffachung des detektierten Fluoreszenzsignals pro Ölbelegung beim Vergleich eines absorbierenden Substratmaterials mit einem perfekt reflektierenden Substratmaterial.

Zusätzlich zu fluoreszierenden Tröpfchen wurden auch plane homogene Schmierstoffschichten analysiert. Hierzu wurde das Umformöl KTL N 16 in die im Abschnitt 6.6.1 beschriebene Dünn-schichtküvette gefüllt. Zur Umsetzung der unterschiedlichen Reflexionsgrade wurden verschiedene Spiegel als Substrat in die Küvette eingesetzt. Abbildung 7-5(b) zeigt die Ergebnisse der Auswertung der Fluoreszenzemission pro Küvettendicke für vier verschiedene Substratmaterialien. Zusätzlich vergleicht Abbildung 7-5(b) diese experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen der

Raytracing-Simulation sowie mit der durch Formel 2.26 bis 2.29 beschriebenen theoretischen Modellierung des Einflusses des Reflexionsgrads auf die Fluoreszenzemission. Wie in Abbildung 7-5(b) zu erkennen, stimmen die Ergebnisse der Simulation gut mit der Theorie und den experimentellen Ergebnissen überein. Die Abweichungen einzelner experimenteller Ergebnisse können durch mögliche Fehler bei der Festlegung des Reflexionsgrads der verwendeten Substrate über den gesamten Wellenlängenbereich der Fluoreszenzemission sowie durch Unsicherheiten bei der Messung der Küvettendicke begründet werden.

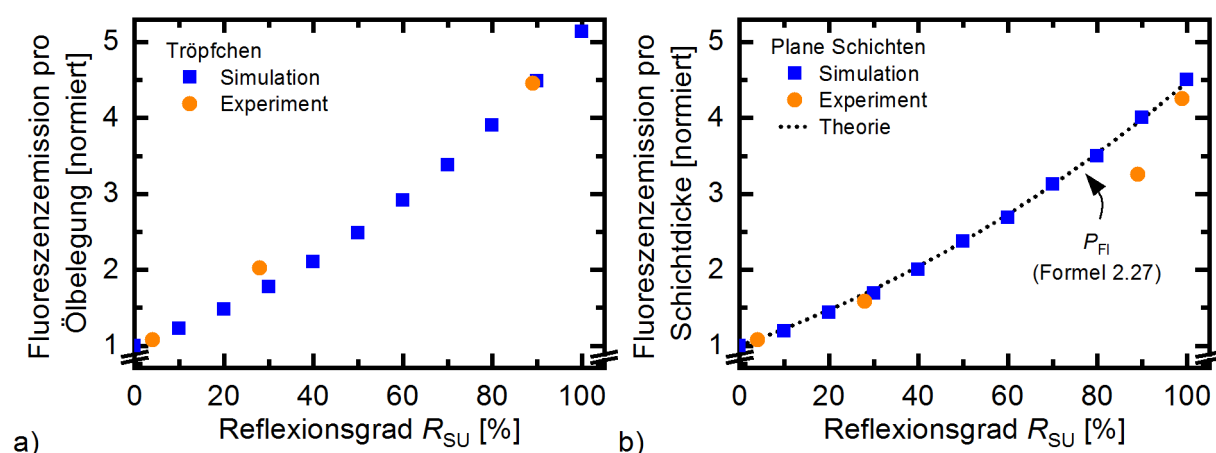


Abbildung 7-5: Auswertung des Einflusses des Reflexionsgrads R_{SU} des Substratmaterials auf das detektierte Fluoreszenzsignal P_{det} . Dargestellt sind die Ergebnisse der Analyse fluoreszierender Tropfen (a) sowie planer Schichten (b). Die gezeigten Diagramme vergleichen jeweils die Ergebnisse der Raytracing-Simulation (blaue Quadrate) mit den Ergebnissen der Experimente (orange Kreise). Zusätzlich ist der nach der theoretischen Modellierung durch Formel 2.26 bis 2.29 zu erwartende (gestrichelte Linie) Einfluss des Reflexionsgrads auf das Fluoreszenzsignal planer Schichten dargestellt (b).

7.3 Einfluss der Streueigenschaften des Substratmaterials auf das Fluoreszenzsignal

Während für die im vorherigen Abschnitt 7.2 zusammengefasste Analyse des Einflusses des Reflexionsgrads auf die Fluoreszenzemission plane Oberflächen angenommen wurden, weisen in der industriellen Produktion verwendete Proben üblicherweise strukturierte Oberflächen auf.

7.3.1 Methode

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Oberflächentexturen werden zunächst Aluminiumplättchen poliert bzw. mittels Glasperlenstrahlen texturiert. Anschließend werden die Proben gereinigt und ein Tropfen des Umformöls KTL N 16 wird mit einer Pipette auf die Oberfläche aufgetragen. Die aufgetragene Schmiermittelmenge wird mit einer Feinwaage bestimmt. Zur Umsetzung eines planen Ölfilms wird nach dem Aufbringen des Umformöls eine Quarzglasscheibe auf den Tropfen gelegt. Die durchschnittliche Schichtdicke der so präparierten Proben wurde unter Annahme einer Dichte von $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ aus der aufgetragenen Ölmenge sowie der vom Öl bedeckten Fläche berechnet. Hierzu wurde die Fläche der Ölschicht durch Auswertung des mit dem 2D Fluoreszenz-Laserscanner aufgezeichneten Fluoreszenzbilds bestimmt.

Die Oberflächenstruktur der verwendeten Substratmaterialien wird mit einem konfokalen 3D-Laser-Scanning-Mikroskop (Keyence, VK 9700) analysiert. Abbildung 7-6 vergleicht beispielhaft

die Struktur der genutzten polierten (a) bzw. mittels Glasperlenstrahlen texturierten (b) Aluminiumoberflächen mit der Struktur der Oberfläche eines EDT texturierten Aluminiumblechs zur Herstellung von Automobilkarosserien (c). Die in Abbildung 7-6(c) gezeigte Oberfläche wird in den in Abschnitt 5.5 beschriebenen Experimenten verwendet.

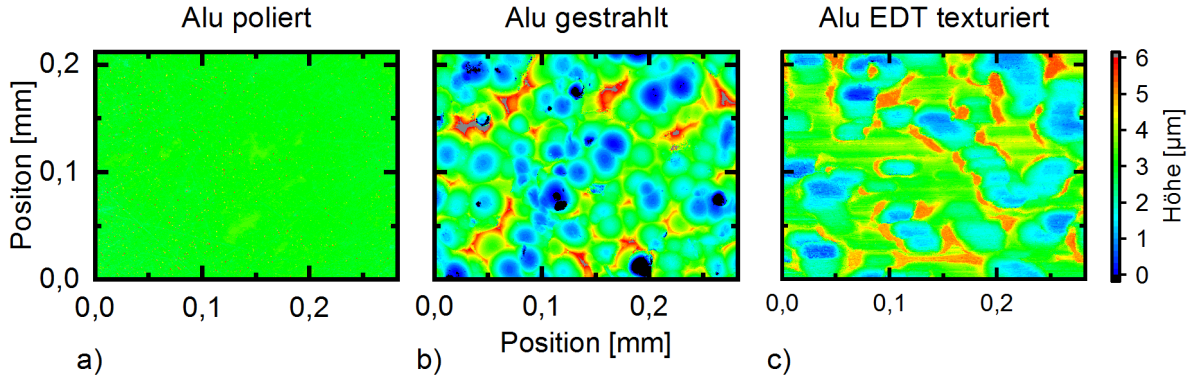


Abbildung 7-6: Oberflächenstruktur der für die Experimente genutzten polierten (a) bzw. mittels Glasperlenstrahlen texturierten (b) Aluminiumoberflächen. Zusätzlich dargestellt ist die Oberflächenstruktur eines EDT texturierten Aluminiumblechs zur Herstellung von Automobilkarosserien (c).

Zur Simulation des Einflusses der Streueigenschaften auf die Fluoreszenzemission wird, wie in Abschnitt 7.1.1 beschrieben, das Simulationsmodell in zwei Schritte unterteilt. Ein Simulationsmodell ermöglicht die Analyse der Ausbreitung und Absorption von Anregungslicht. Ein separates Modell dient der Analyse des Verhaltens des in der Schicht emittierten Fluoreszenzlichts. Zur Simulation verschiedener Streueigenschaften wird der Unterseite der implementierten Schichten ein in der Software Zemax OpticStudio integriertes gaußsches Streumodell zugeordnet.

7.3.2 Ergebnisse

Zur experimentellen Untersuchung wurden, wie im Methodenteil beschrieben, sowohl die polierte als auch die gestrahlte Aluminiumoberfläche mit dem Umformöl KTL N 16 beschichtet. Auf diese Weise wurden Ölbelegungen im Bereich von 10 bis 16 g/m^2 hergestellt. Anschließend wurden die so präparierten Proben mit dem 2D Fluoreszenz-Laserscanner analysiert. Zur Auswertung wurde das detektierte Fluoreszenzsignal auf die zuvor bestimmte Ölbelegung normiert. Das bei Beölung der gestrahlten Oberfläche pro Schichtdicke emittierte Fluoreszenzsignal lag Faktor 2,1 über dem pro Schichtdicke emittierten Fluoreszenzsignal bei Beölung der polierten Probe. Da beide Proben aus dem gleichen Aluminiumblock hergestellt wurden, kann von einem identischen Reflexionsgrad R beider Proben ausgegangen werden. Der Unterschied des pro Schichtdicke emittierten Fluoreszenzlichts wird also ausschließlich durch die unterschiedliche Oberflächentextur verursacht.

Wie in Abschnitt 7.3.1 beschrieben, besteht die Simulation des Einflusses der Substrattextur aus zwei Teilen. Abbildung 7-7 fasst die Ergebnisse der Simulation der Ausbreitung von Anregungslicht in einer Absorptionsschicht mit einem Brechungsindex $n_{\text{Sch}} = 1,49$ auf einer Aluminiumoberfläche mit unterschiedlichen Streueigenschaften zusammen.

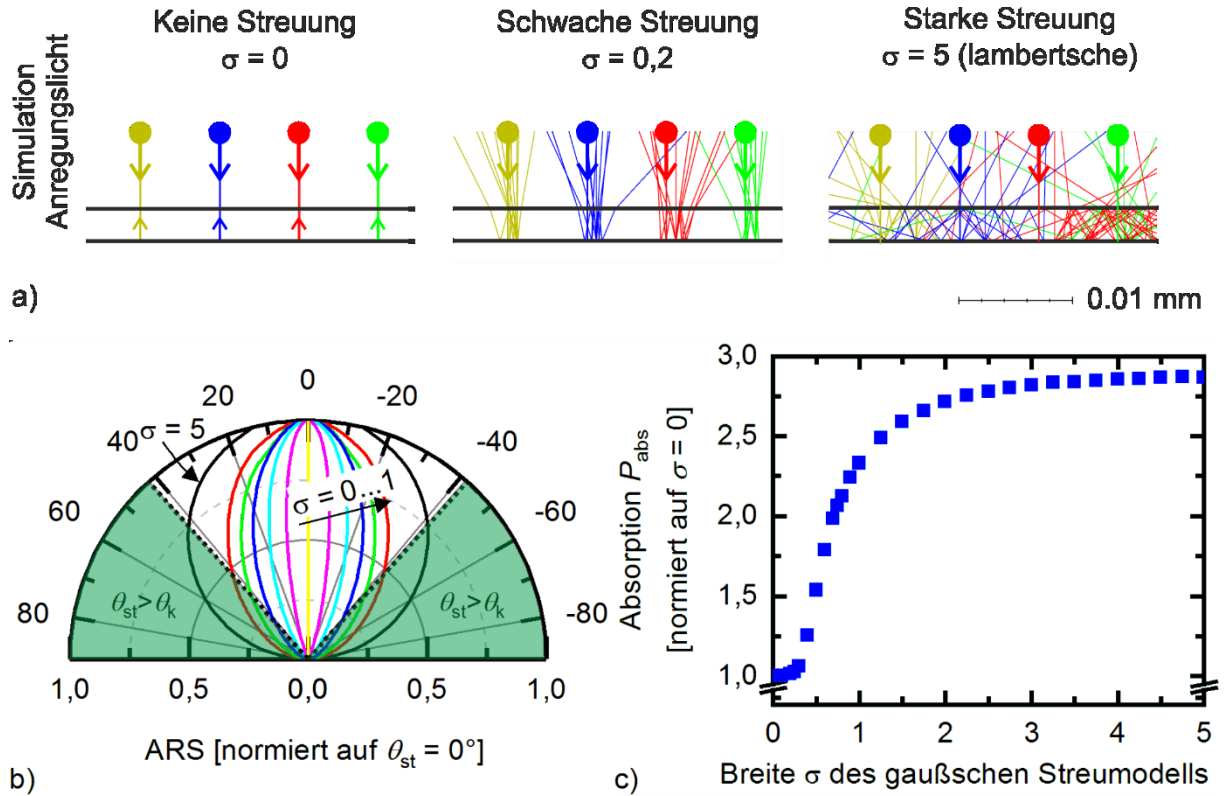


Abbildung 7-7: Simulation der Ausbreitung von Anregungslicht innerhalb einer absorbierenden Schicht mit einem Brechungsindex von $n_{Sch} = 1,49$. Die Skizzen (a) zeigen beispielhaft die Ausbreitung von vier Strahlen, die von außerhalb der Schicht auf die Oberfläche treffen. Das Diagramm unten links (b) zeigt die winkelaufgelöste Streuungsverteilung (ARS) für verschiedene Breiten σ des gaußschen Streumodells. Der grün markierte Bereich visualisiert den Winkelbereich des Streuwinkels θ_{st} , bei dem die Bedingung zur Totalreflexion erfüllt ist. Das Diagramm unten rechts (c) zeigt Simulationsergebnisse für die Absorption als Funktion der Breite σ des gaußschen Streumodells.

Abbildung 7-7(a) zeigt beispielhaft die simulierte Ausbreitung von vier Anregungslichtstrahlen für Oberflächen mit unterschiedlichen Streueigenschaften. Es ist zu erkennen, dass bei geringen Streubreiten (hier $\sigma = 0,2$) die optische Weglänge l im Vergleich zu einem nicht streuenden Substrat (hier $\sigma = 0$) nur geringfügig ansteigt. Für Oberflächen, die eine breite Streuung des Lichts verursachen (hier $\sigma = 5$), ist der Streuwinkel θ_{st} einiger der gestreuten Strahlen größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion θ_k an der Grenzfläche zwischen Schmiermittelschicht und Luft. Wie in Abbildung 7-7(a) dargestellt, koppelt hierdurch ein Teil des an der Substratoberfläche gestreuten Anregungslichts in die fluoreszierende Schicht ein. Die Mehrfachreflexionen des gestreuten Anregungslichts führen zu einer signifikanten Verlängerung der optischen Weglänge l innerhalb der Schicht im Vergleich zur Weglänge bei Betrachtung eines nicht streuenden Substrats.

Wie in Abbildung 7-7(b) gezeigt, ist bei Streubreiten von $\sigma > 0,4$ der Winkel θ_{st} einiger der gestreuten Strahlen größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion θ_k an der Grenzfläche zwischen Schmiermittelschicht und Luft. Die somit verursachten Mehrfachreflexionen des Anregungslichts führen zur beschriebenen deutlichen Erhöhung der optischen Weglänge l und somit zu einer deutlichen Erhöhung der Leistung P_{abs} des absorbierten Anregungslichts. Dieser Effekt ist auch in der in Abbildung 7-7(c) gezeigten Auswertung der innerhalb der Schicht absorbierten Lichtleistung deutlich zu erkennen.

Wie in Abschnitt 7.1.1 beschrieben, wird die Emission von Fluoreszenzlicht als isotrope Quelle innerhalb der fluoreszierenden Schicht modelliert. Abbildung 7-8(a) zeigt beispielhaft die Simulation der Ausbreitung von drei Strahlen des Emissionslichts innerhalb einer Schicht mit Brechungsindex $n_{Sch} = 1,49$ für drei Oberflächen mit unterschiedlichen Streueigenschaften.

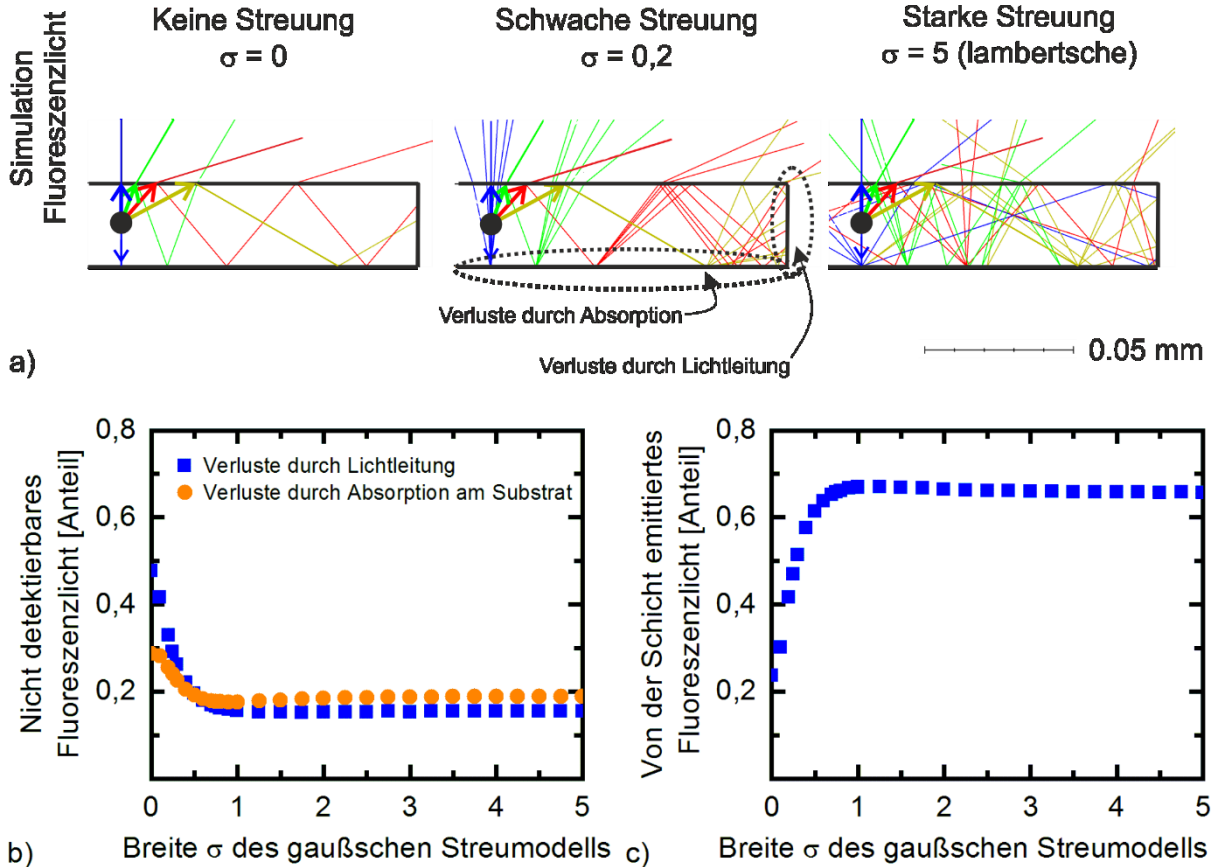


Abbildung 7-8: Simulation der Ausbreitung von Fluoreszenzlicht in einer Schicht mit einem Brechungsindex $n_{Sch} = 1,49$. Die Skizzen (a) zeigen beispielhaft die Ausbreitung von drei Strahlen, die innerhalb der Schicht emittiert werden. Das Diagramm unten links (b) zeigt die Auswertung des auf Grund von Absorption und Lichtleitung nicht außerhalb der Schicht detektierbaren Fluoreszenzlichts. Das Diagramm unten rechts (c) zeigt die Auswertung des von der Schicht emittierten Fluoreszenzlichts als Funktion der Breite σ des gaußschen Streumodells. Für die Simulationen wurde als Substratmaterial Aluminium angenommen.

Analog zum Anregungslicht, wird unter bestimmten Bedingungen auch ein Teil des emittierten Fluoreszenzlichts an der Grenzfläche zwischen Schicht und Luft totalreflektiert. Die linke Skizze in Abbildung 7-8(a) veranschaulicht die Ausbreitung von Fluoreszenzlicht bei Annahme eines nicht streuenden Untergrunds. Licht, das unter Winkeln ausgestrahlt wird, die die Bedingung für die Totalreflexion erfüllen, wird innerhalb der Schicht totalreflektiert und kann nicht außerhalb der Schicht detektiert werden. Im Gegensatz dazu ändert sich bei Annahme streuender Oberflächen der Winkel des Lichts an der Grenzfläche zwischen Schicht und Luft nach jeder Reflexion. Daher nimmt die Leistung des von der Schicht emittierten Lichts mit zunehmender Breite σ der Streueigenschaften der Oberfläche zu.

Zur Auswertung des Anteils des Fluoreszenzlichts, der nicht außerhalb der Schicht detektiert werden kann, wurden in den Simulationen Detektoren an den Rändern der Schmiermittelschicht implementiert. Abbildung 7-8(b&c) zeigen die Auswertung der Verteilung innerhalb einer fluoreszierenden Schicht emittierten Fluoreszenzlichts. Wie in Abbildung 7-8(c) zu erkennen, kann nur

ein Viertel des innerhalb der Schicht emittierten Lichts außerhalb der Schicht als Fluoreszenzemission detektiert werden, wenn sich die Schicht auf einer nicht streuenden reflektierenden Oberfläche befindet. Bei streuenden Substraten nimmt die Lichtmenge, die die Bedingung der Totalreflexion erfüllt, mit zunehmender Breite der von der Oberfläche verursachten Streuwinkel ab. Dieser Effekt ist in der in Abbildung 7-8(c) dargestellten Auswertung deutlich zu erkennen.

Das außerhalb einer fluoreszierenden Schicht detektierte Fluoreszenzsignal P_{Fl} ist direkt proportional zum Produkt aus dem absorbierten Anregungslicht P_{abs} und dem Anteil des Fluoreszenzlichts, der aus der Schicht auskoppelt und somit abgestrahlt wird. Unter Berücksichtigung der in Abbildung 7-7(c) und Abbildung 7-8(c) zusammengefassten Ergebnisse, zeigen die Simulationsergebnisse eine Zunahme der Fluoreszenzemission pro Schichtdicke um einen Faktor 7,9 beim Vergleich von Schichten oberhalb einer Oberfläche mit lambertschen Streueigenschaften gegenüber der Emission von Schichten oberhalb polierter Oberflächen. Diese Auswertung gilt für homogen aufgetragene ebene fluoreszierende Schichten.

In der Praxis ist das Vorhandensein dünner, perfekt ebener Schichten auf rauen bzw. texturierten Oberflächen auf Grund der Oberflächenspannung sehr unwahrscheinlich. Zusätzlich ist zu beachten, dass bei der Simulation der Ausbreitung des Emissionslichts innerhalb der Schicht Reabsorptionseffekte vernachlässigt wurden. Bei realen Proben wird die Leistung des Anteils des Emissionslichts, der erst nach mehrfachen Reflexionen aus der Schicht auskoppelt, durch diese Reabsorptionseffekte abgeschwächt. Inhomogenitäten in der Dicke der präparierten Schichten sowie nicht-lambertsche Streueigenschaften der glasperlengestrahnten Proben sind weitere mögliche Gründe, warum die in der vorliegenden Arbeit experimentell bestimmte maximale Zunahme des Fluoreszenzsignals pro Schichtdicke auf einen Faktor von 2,1 begrenzt ist. Im Abschnitt 6.1 wurden zur Analyse der gravimetrischen Kalibriermethode Ölschichten auf zwei unterschiedlich texturierten Oberflächen hergestellt. Die bei diesen Experimenten mit industriellen Oberflächen beobachtete Abweichung der Kalibriergeraden unterschiedlich texturierter Proben liegt ebenfalls im Bereich Faktor zwei.

7.4 Einfluss der Probengeometrie auf das Fluoreszenzsignal

Für die in den vorherigen Abschnitten 7.2 und 7.3 zusammengefassten Untersuchungen wurde jeweils ein orthogonal zur Probenoberfläche ausgerichteter Beleuchtungs- sowie Betrachtungswinkel angenommen. Industrielle Anwendungen erfordern jedoch häufig Fluoreszenzanalysen an geformten Oberflächen.

7.4.1 Methode

Zur experimentellen Untersuchung des Einflusses der Neigung der Probe auf das detektierte Fluoreszenzsignal werden verschiedene Proben auf einem Goniometertisch innerhalb der Probenkammer des entwickelten 2D Fluoreszenz-Laserscanners platziert. Das elektrische Feld des im entwickelten Messsystem zur Fluoreszenzanregung eingesetzten Lasers ist parallel zur Öffnung der Probenkammer ausgerichtet. Durch parallele bzw. orthogonal Ausrichtung des Probenstücks zur Öffnung der Probenkammer kann somit der Einfluss unterschiedlicher Polarisationsrichtungen des Anregungslichts analysiert werden.

Für die Aufzeichnung der nachfolgend beschriebenen experimentellen Ergebnisse werden sowohl ein Aluminiumspiegel als auch eine stark absorbierende Glasprobe mit Tropfen des Umformöls KTL N 16 beschichtet. Zur Beölung der Oberflächen wird eine Sprühbeöhlungsanlage verwendet. Die genutzten Substrate sowie die Beöhlungsanlage sind identisch zu den in Abschnitt 7.2.1 beschriebenen Komponenten.

Die durchgeführten Simulationen zur Analyse des Einflusses der Neigung der Probe auf das detektierte Fluoreszenzsignal wurden analog zur in Abschnitt 7.3 beschriebenen Analyse des Einflusses der Streueigenschaften in zwei Schritten durchgeführt. Ein Simulationsmodell ermöglicht die Analyse der Ausbreitung und Absorption von Anregungslicht. Ein weiteres Modell dient der Analyse des Verhaltens des in der Schicht emittierten Fluoreszenzlichts. In den durchgeführten Simulationen wurde die Probe in Schritten von einem Grad im Bereich von 0° bis 45° geneigt.

Der winkel- und polarisationsabhängige Reflexionsgrad des für die Simulationen angewendeten Aluminiumsubstrats unterhalb der fluoreszierenden Schichten ist in Abbildung 7-9 dargestellt.

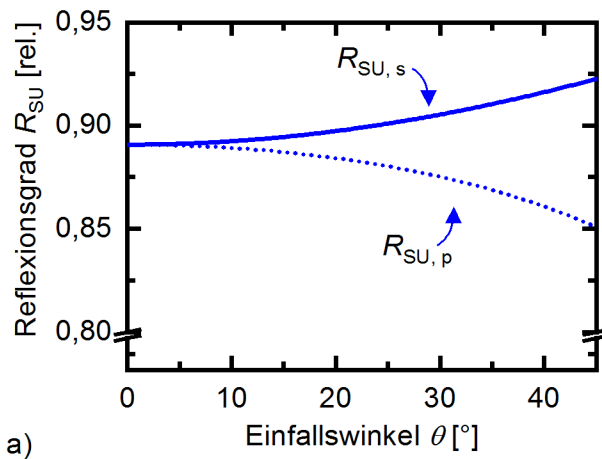


Abbildung 7-9: Reflexionsgrad des für die Simulationen angewendeten Aluminiumsubstrats in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und Polarisation. Dargestellt sind Werte für p-polarisiertes (gepunktete Linie) und s-polarisiertes (durchgezogene Linie) Anregungslicht.

7.4.2 Ergebnisse

Abbildung 7-10 zeigt Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten zur Änderung der detektierten Fluoreszenzleistung P_{FI} als Funktion der Neigung θ_i . Im oberen Teil der Abbildung ist beispielhaft die Fluoreszenzanalyse eines mit Öltropfen benetzten Aluminiumspiegels bei drei verschiedenen Neigungen dargestellt. Der untere Teil der Abbildung zeigt Ergebnisse der Simulation der Ausbreitung von Anregungslicht innerhalb eines auf einen Aluminiumspiegel aufgetragenen fluoreszierenden Tropfens.

Bei Betrachtung der in Abbildung 7-10 gezeigten Fluoreszenzbilder des beöhlten Aluminiumspiegels ist ein deutlicher Anstieg des detektierten Fluoreszenzsignals P_{FI} als Funktion der Probenneigung θ_i zu erkennen. Die Auswertung des durchschnittlichen Fluoreszenzsignals innerhalb der Probenfläche als Funktion der Probenneigung ist in Abbildung 7-16 dargestellt. Bei Neigungswinkeln von $\theta_i > 30^\circ$ ist eine signifikante Zunahme des detektierten Fluoreszenzsignals P_{FI} zu erkennen. Wie in den in Abbildung 7-10(unten) gezeigten Ergebnissen der Simulation der Ausbreitung des Anregungslichts zu erkennen, ist ein Grund für diesen Anstieg die zunehmende Weglänge l des Anregungslichts innerhalb des Öltropfens mit zunehmender Probenneigung.

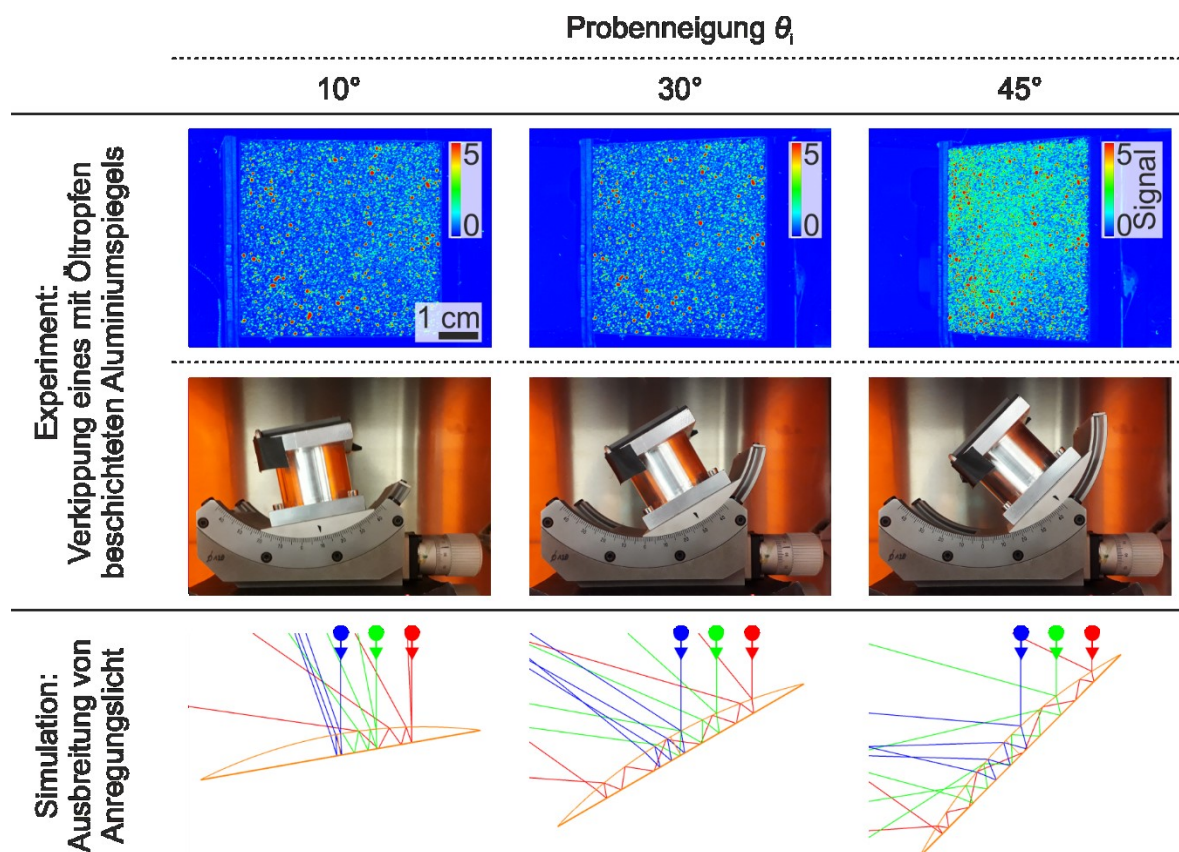


Abbildung 7-10: Einfluss der Probenneigung auf das detektierte Fluoreszenzsignal. Dargestellt sind mit dem Fluoreszenz-Laserscanner aufgezeichnete Bilder eines mit Öltropfen benetzten Aluminiumspiegels (oben). Zur Bilderfassung bei verschiedenen Neigungswinkeln wurde die Probe auf einen Goniometertisch platziert (Mitte). Zusätzlich zeigt die Abbildung Ergebnisse der Simulation der Ausbreitung von drei beispielhaft dargestellten Anregungslichtstrahlen innerhalb eines unterschiedlich geneigten Öltropfens (unten).

Für ein detailliertes Verständnis der durch die Neigung der Probe verursachten Effekte wurden Simulationen für unterschiedlich geformte fluoreszierende Schichten sowohl auf einem Aluminiumspiegel als auch auf einem absorbierenden Substrat durchgeführt. Analog zu der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Analyse des Einflusses der Substrattextur sind die Simulationen in zwei Teile aufgeteilt. Im ersten Schritt wird die Ausbreitung und Absorption von Anregungslicht in einer Schicht als Funktion der Probenneigung analysiert. Abbildung 7-11 zeigt die Auswertung der Simulation im Hinblick auf die innerhalb der Schicht absorbierte Leistung des Anregungslichts P_{abs} als Funktion der Probenneigung θ_i . Diese Ergebnisse zeigen, dass die Änderung des Fluoreszenzsignals stark von der Form der fluoreszierenden Schicht sowie dem Reflexionsgrad des Substratmaterials abhängt.

Die absorbierte Lichtleistung ergibt sich aus der Überlagerung mehrerer Effekte. Abbildung 7-11(b) zeigt das Simulationsergebnis für die Absorption innerhalb einer planen absorbierenden Schicht. Durch die Neigung der Probe nimmt die Weglänge innerhalb der Schicht zu. Nach Formel 2.3 ist diese Zunahme umgekehrt proportional zum Kosinus der Strahlrichtung θ_i des in die Schicht transmittierten Lichts. Die an der Grenzfläche zwischen Luft und Schmierstoff transmittierte Leistung hängt nach den in Formel 2.5 bis 2.11 beschriebenen fresnelschen Formeln sowohl vom Einfallswinkel als auch von der Polarisierung ab. Somit entspricht das Ergebnis der Simulation planer Schmiermittelschichten auf einem absorbierenden Substrat (blaue Linien) der

Überlagerung der Zunahme der optischen Weglänge sowie der Transmission des Anregungslichts. Bei der Annahme eines Aluminiumsubstrats muss zusätzlich der polarisationsabhängige Reflexionsgrad des Aluminiums berücksichtigt werden. Wie in Abbildung 7-9 dargestellt, verhält sich die Winkel- und Polarisationsabhängigkeit einer Aluminiumoberfläche nahezu invers zur Transmission des Anregungslichts an der Grenzfläche zwischen Luft und Ölschicht. Aus diesem Grund ist bei Betrachtung absorbierender Schichten auf Aluminiumsubstraten die Zunahme der absorbierten Lichtleistung direkt proportional zur Zunahme der optischen Weglänge. Diese direkte Proportionalität ist auch eindeutig bei den in Abbildung 7-11(b) gezeigten Simulationsergebnissen (orangefarbene Linien) zu erkennen.

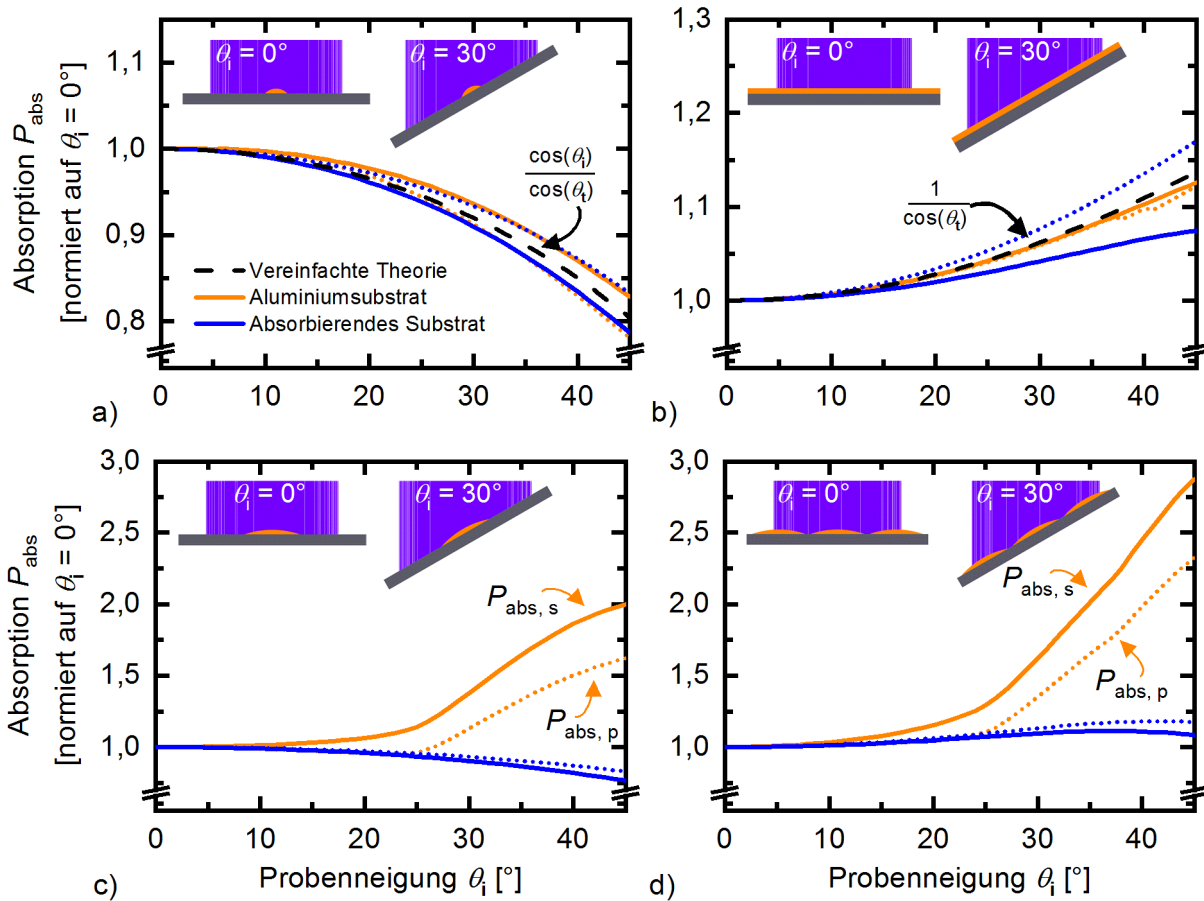


Abbildung 7-11: Auswertung der Simulation zur Analyse der absorbierten Lichtleistung P_{abs} als Funktion der Probenneigung. Die Grafiken zeigen die Ergebnisse für ein Tröpfchen mit einem Kontaktwinkel von 45° (a), eine plane absorbierende Schicht (b), ein flaches Tröpfchen mit einem Kontaktwinkel von 18° (c) sowie mehrere flache Tröpfchen (d). Die Diagramme zeigen Ergebnisse für Schichten auf absorbierenden Substraten (blau) sowie auf einem Aluminiumsubstrat (orange) sowie Ergebnisse für p-polarisiertes (gepunktete Linien) und s-polarisiertes (durchgezogene Linien) Anregungslicht. Zum Vergleich ist das nach der vereinfachten Theorie zu erwartende Verhalten dargestellt (gestrichelte Linie).

Abbildung 7-11(a) zeigt die Ergebnisse der Simulation für ein Tröpfchen mit einem Kontaktwinkel von 45 Grad. Die Abnahme der absorbierten Lichtleistung P_{abs} als Funktion der Probenneigung kann als Überlagerung von drei Effekten erklärt werden. Analog zur Absorption innerhalb einer planen Schicht ändert sich die Transmission von Anregungslicht in den absorbierenden Tropfen sowie die Reflexion des Anregungslichts auf dem Substratmaterial als Funktion der Probenneigung und Polarisation. Ebenfalls analog zur Beschreibung der Absorption innerhalb einer planen Schicht nimmt die optische Weglänge innerhalb des Tropfens auf Grund der Neigung der

Probe zu. Diese Zunahme ist umgekehrt proportional zum Kosinus der Strahlrichtung θ_t des in das Tröpfchen übertragenen Lichts. Der dritte Effekt führt zu einer Abnahme der auf die Tropfenoberfläche treffenden Lichtleistung auf Grund der Neigung der Probe. Diese Abnahme geschieht auf Grund der Verringerung der auf den Strahldurchmesser des Anregungslichts projizierten Fläche des kugelförmigen Tropfens. In der Simulation führt dies zu einer verringerten Anzahl von Strahlen, die auf das absorbierende Tröpfchen treffen. Diese Abnahme ist proportional zum Cosinus der Probenneigung θ_i . Die in Abbildung 7-12 gezeigte Skizze visualisiert die beschriebene Verlängerung der optischen Weglänge sowie Verringerung der beleuchteten Fläche bei zunehmender Probenneigung.

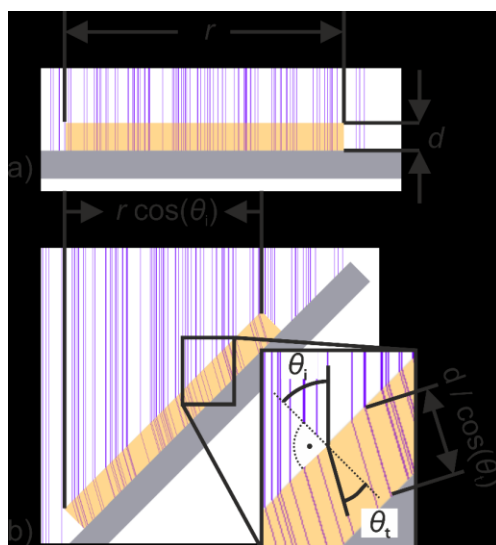


Abbildung 7-12: Ausbreitung des Anregungslichts innerhalb einer absorbierenden Schicht bei einem Einfallswinkel von $\theta_i = 0^\circ$ (a) sowie $\theta_i = 45^\circ$ (b).

Die Ergebnisse für flache absorbierende Tröpfchen mit einem Kontaktwinkel von 18° sind in Abbildung 7-11(c & d) dargestellt. Bei Betrachtung dieser flachen Tröpfchen auf reflektierenden Substraten beeinflusst ein vierter Effekt die Absorption als Funktion der Probenneigung. Bei Probenneigungen von θ_i größer als 10 Grad beginnt Anregungslicht am Rand der Tröpfchen in diese einzukoppeln. Die Tröpfchen wirken als eine Art Lichtleiter, was zu einer deutlichen Erhöhung der optischen Weglängen während der Absorption führt. Auf Grund der flachen gekrümmten Form werden die auf dem Substrat reflektierten Strahlen an der Grenzfläche zwischen Absorptionsschicht und Luft erneut reflektiert. Die im unteren Teil von Abbildung 7-10 gezeigten Ergebnisse der Simulation der Ausbreitung dreier Strahlen veranschaulichen diesen Effekt. Wie in Abschnitt 2.2.1 im Kapitel Grundlage beschrieben, tritt Totalreflexion bei Winkeln auf, die größer sind als der Grenzwinkel der Totalreflexion von $\theta_k = 42^\circ$ an der Grenzfläche zwischen dem in den Experimenten verwendeten Umformöl und Luft.

Abbildung 7-11(c) zeigt die Änderung der innerhalb eines einzelnen flachen Tröpfchens absorbierten Lichtleistung als Funktion der Probenneigung. Der Durchmesser des betrachteten einzelnen Tröpfchens ist kleiner als der Strahldurchmesser des Anregungslasers. Abbildung 7-11(d) zeigt die Änderung der absorbierten Lichtleistung für den Fall, dass durch die Neigung der Probe zusätzliche Tropfen in den durch den Anregungslaser beleuchteten Durchmesser bewegt werden. In diesem Fall wird das in Abbildung 7-11(c) gezeigte Ergebnis für ein einzelnes Tröpfchen durch die Zunahme der beleuchteten Menge absorbierenden Materials überlagert. Abbildung 7-13 zeigt zusätzliche Simulationsergebnisse zum Einfluss der Tropfenform auf die innerhalb mehrerer Tropfen absorbierte Lichtleistung P_{abs} . Die Auswertung der Simulationen vergleicht Tropfen mit

Kontaktwinkeln im Bereich von 15° bis 26° . Diese Ergebnisse zeigen, dass der zur Zunahme der absorbierten Lichtleistung innerhalb der Tropfen erforderliche Neigungswinkel abnimmt, je größer der Kontaktwinkel der Tropfen auf der Oberfläche ist.

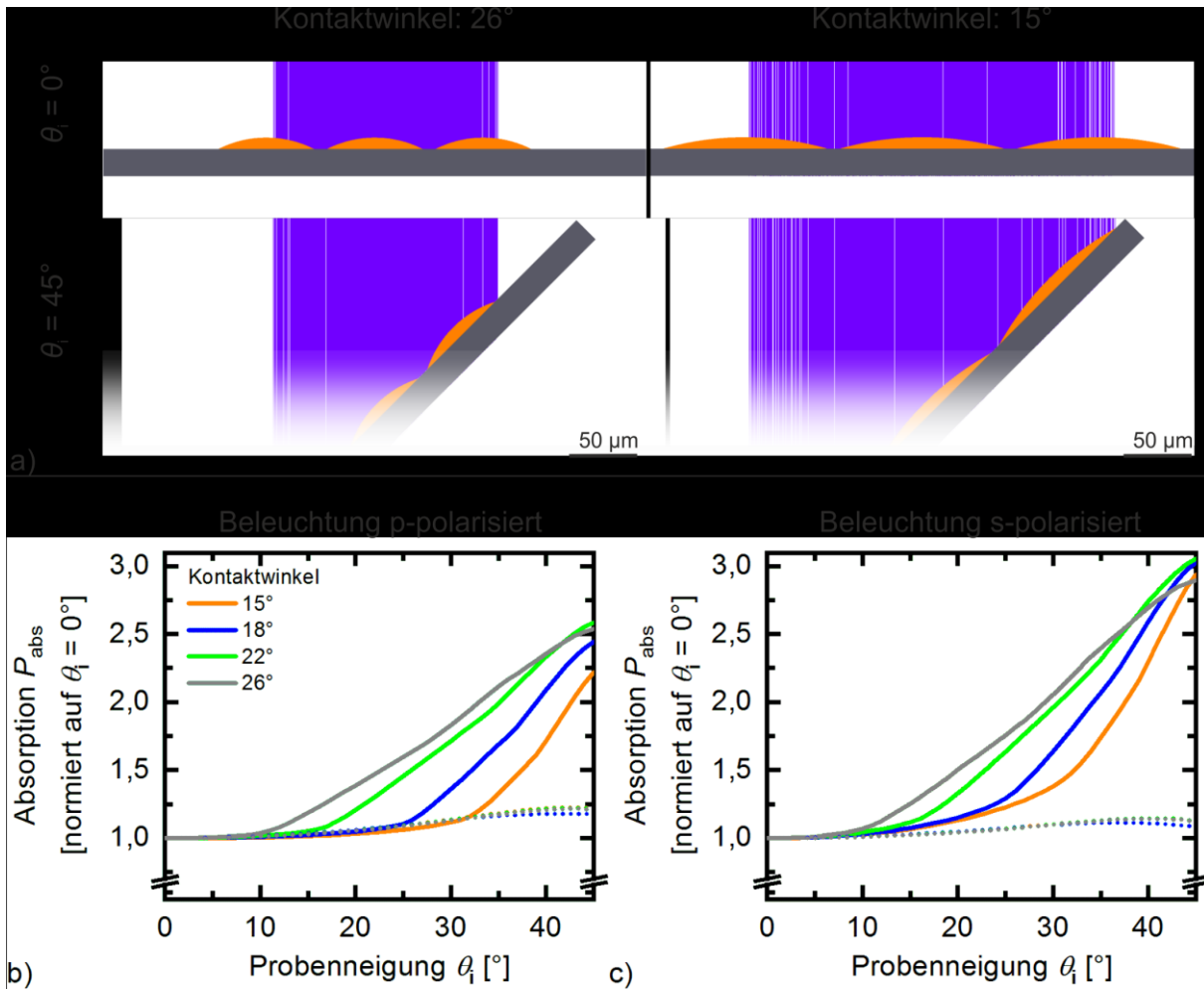


Abbildung 7-13: Vergleich der Ergebnisse von Simulationen zur innerhalb verschieden geformter Tröpfchen absorbierten Lichtleistung P_{abs} als Funktion der Probenneigung θ_i . Die Diagramme (b&c) zeigen die Ergebnisse für Tröpfchen auf einer absorbierenden Oberfläche (gestrichelte Linien) sowie auf einer reflektierenden Aluminiumoberfläche (durchgezogene Linien). Innerhalb der Simulation wurden Tröpfchen mit Kontaktwinkeln im Bereich von 15° bis 26° analysiert. Skizzen aller Tropfengeometrien sind in Abbildung 7-14 dargestellt.

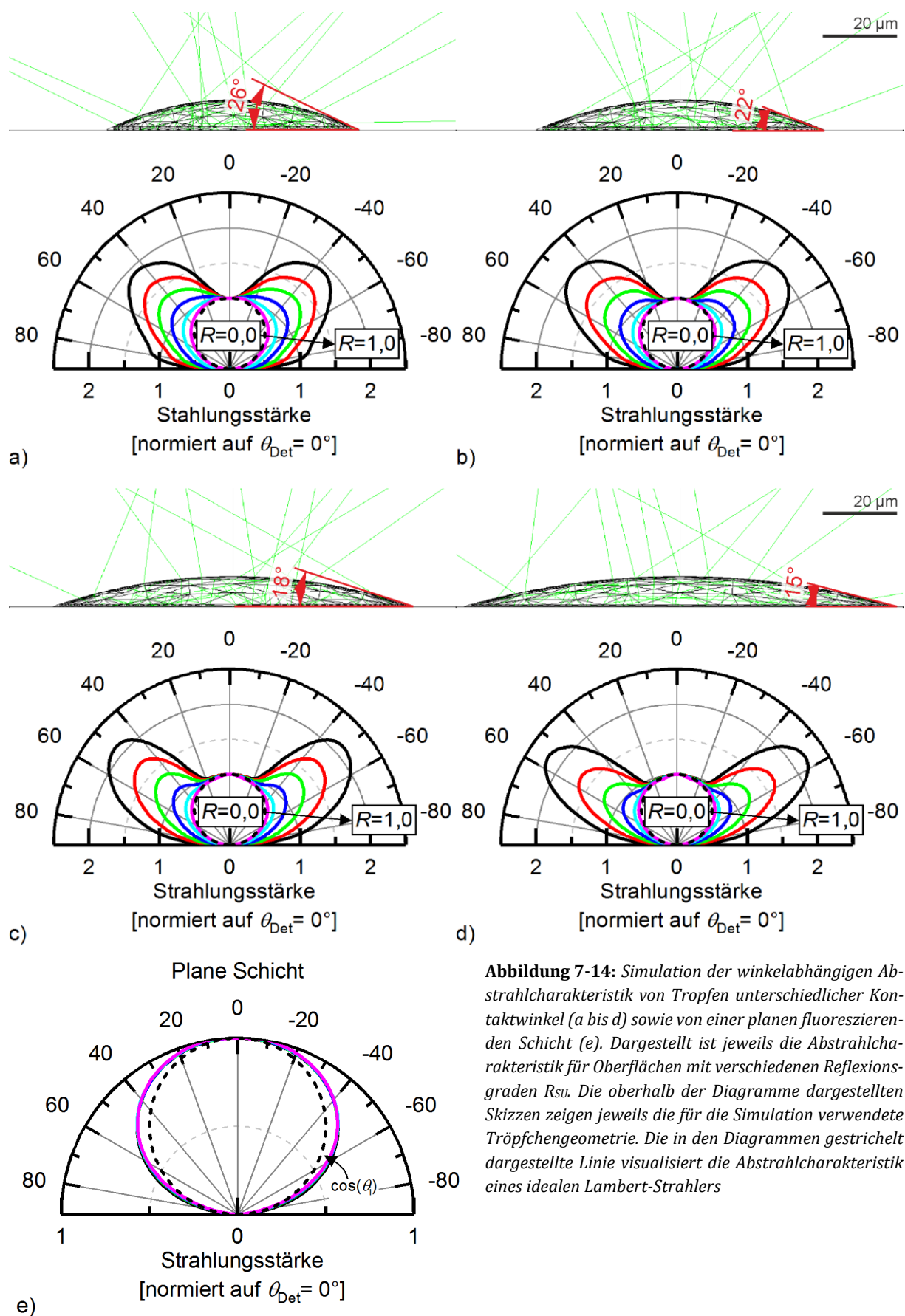
Wie in der Beschreibung des entwickelten 2D Fluoreszenz-Laserscanners in Abschnitt 4.1 dargestellt, erfolgt die Detektion des Fluoreszenzlichts koaxial zum Anregungslaser. Somit ändert sich der Beobachtungswinkel parallel zum Winkel θ_i der Probenneigung. Der vom Detektor erfasste Bereich ist hierbei größer als die vom Anregungslaser beleuchtete Fläche. Aus diesem Grund ist die winkelabhängige Abstrahlcharakteristik fluoreszierender Schichten direkt proportional zum Geometriefaktor $G_{\text{Pr}}(\theta_{\text{Det}})$, der den detektierten Anteil des emittierten Fluoreszenzlichts P_{Fl} beschreibt. Abbildung 7-14 zeigt die Ergebnisse der Simulationen der winkelabhängigen Abstrahlcharakteristik unterschiedlich geformter Tropfen sowie einer planen fluoreszierenden Schicht. Dargestellt ist jeweils die Abstrahlcharakteristik für Oberflächen mit verschiedenen Reflexionsgraden R_{SU} .

Die in den in Abbildung 7-14 gezeigten Diagrammen gestrichelt dargestellte Linien visualisieren die Abstrahlcharakteristik eines idealen Lambert-Strahlers. Die Strahlstärke eines Lambert-Strahlers ist proportional zum Cosinus des Betrachtungswinkels θ_i . Die Ergebnisse in Abbildung 7-14 zeigen, dass fluoreszierende Schichten auf einer absorbierenden Oberfläche ($R_{SU} = 0$) unabhängig von der Geometrie der fluoreszierenden Schicht als Lambert-Strahler angenommen werden können.

Abbildung 7-14(e) zeigt die winkelabhängige Abstrahlcharakteristik der Fluoreszenzemission eines planen fluoreszierenden Films. Plane Schichten weisen unabhängig vom Reflexionsgrad des Substratmaterials eine lambertsche Abstrahlcharakteristik auf. Abbildung 7-14(a bis d) zeigen Simulationsergebnisse für flache Tropfchen mit Kontaktwinkeln im Bereich von 15° bis 26° . Wie in diesen Ergebnissen zu erkennen, nimmt die Emission in Richtung größerer Winkel mit zunehmendem Reflexionsgrad R_{SU} der Oberfläche unterhalb der Tropfen zu. Die Ergebnisse für einen Tropfen mit einem Kontaktwinkel von 18° in Abbildung 7-14(c) zeigen, dass für Substrate mit einem Reflexionsgrad von $R_{SU} = 100\%$ die Strahlstärke in Richtung eines Betrachtungswinkels von 49° mehr als doppelt so hoch ist als die orthogonal zur Substratfläche emittierte Strahlstärke. Wie in Abbildung 2-4 schematisch dargestellt, wird ein Teil des Fluoreszenzlichts unter Winkeln emittiert, die größer als der Grenzwinkel zur Totalreflexion θ_k sind. Bei fluoreszierenden Schichten auf absorbierenden Substraten wird dieser Anteil des Fluoreszenzlichts nach der Reflexion an der Grenzfläche zur Luft durch das Substratmaterial absorbiert und kann somit nicht außerhalb der Schicht detektiert werden. Mit zunehmendem Reflexionsgrad R_{SU} des Substratmaterials wird ein zunehmender Anteil dieses Fluoreszenzlichts durch Mehrfachreflexionen zu den Rändern des Tropfens geleitet. Auf Grund der gekrümmten Form der Tropfen sind die Bedingungen zur Totalreflexion an den Rändern der Tropfen nicht erfüllt. Daher koppelt der zur Seite emittierte Anteil des Fluoreszenzlichts an den Rändern der Tropfen aus der fluoreszierenden Schicht aus. Das in Abbildung 7-15 dargestellte Diagramm zeigt den Vergleich der Ergebnisse der Simulationen der Abstrahlcharakteristik von Tropfen mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln auf einer reflektierenden Oberfläche.

Der in Abbildung 7-15 gezeigte Vergleich der Abstrahlcharakteristik unterschiedlich geformter Tropfen auf reflektierenden Oberflächen zeigt, dass die Emission von Fluoreszenzlicht in Richtung größerer Winkel mit abnehmendem Kontaktwinkel des Tropfens zunimmt.

Nach Formel 2.23 und 2.34 ist das detektierte Fluoreszenzlicht proportional zum Produkt der innerhalb einer Schicht absorbierten Lichtleistung P_{abs} sowie den durch die winkelabhängige Abstrahlcharakteristik definierten Geometriefaktors G_{Pr} . Abbildung 7-16 zeigt das auf Grund der durchgeführten Simulationen zu erwartende Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit der Neigung θ_i der Probe. Hierzu wurden die in Abbildung 7-13 sowie Abbildung 7-14(d) gezeigten Simulationsergebnisse für Tropfen mit einem Kontaktwinkel von 15° miteinander multipliziert. Zusätzlich vergleicht das in Abbildung 7-16 gezeigte Diagramm diese Simulationsergebnisse mit den Ergebnissen der zu Beginn dieses Abschnitts beschriebenen Experimente im 2D Fluoreszenz-Laserscanner. Dargestellt sind Ergebnisse für Tropfen, die auf einen Aluminiumspiegel bzw. auf ein absorbierendes Glas gesprüht wurden.



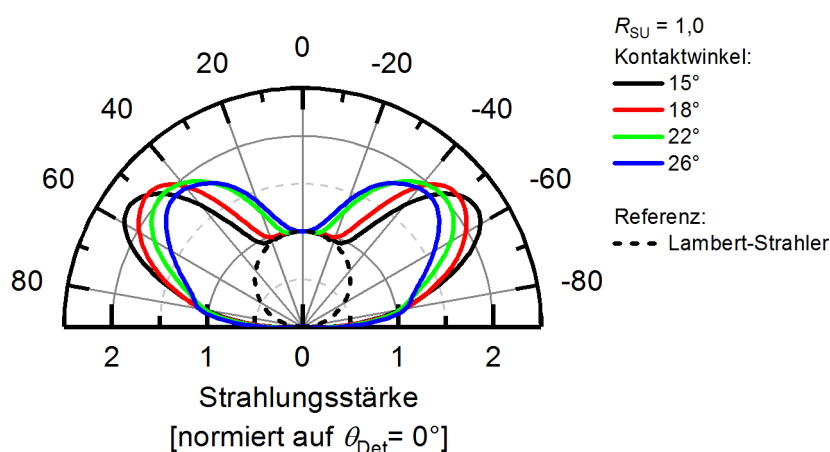


Abbildung 7-15: Vergleich der Abstrahlcharakteristik unterschiedlich geformter Tropfen oberhalb einer reflektierenden Oberfläche. Die dargestellten Ergebnisse sind identisch zu den in Abbildung 7-14(a bis d) dargestellten Ergebnissen.

Wie in Abbildung 7-16 zu erkennen, bestätigen die experimentellen Ergebnisse eindeutig die in den Simulationen vorhergesagte Abhängigkeit des detektierten Fluoreszenzsignals von der Polarisation des Anregungslichts. Auch entspricht das simulierte Verhalten des detektierten Fluoreszenzsignals als Funktion der Probenneigung sowohl für das reflektierende als auch für das absorbierende Substrat gut den experimentellen Ergebnissen. Für auf einem reflektierenden Aluminiumsubstrat aufgetragene Schmierstofftröpfchen steigt das detektierte Fluoreszenzsignal ab einer Neigung der Proben von mehr als 20° signifikant an. Bei Verwendung von parallel zur Einfallsebene polarisiertem Anregungslicht zeigen sowohl die Ergebnisse der Simulation als auch der Experimente beim Vergleich von Proben mit einer Neigung von $\theta_i = 0^\circ$ bzw. $\theta_i = 45^\circ$ eine Vervielfachung des detektierten Fluoreszenzsignals. Bei Verwendung einer senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Beleuchtung zeigen sowohl die Simulation als auch die experimentellen Ergebnisse einen Anstieg des detektierten Fluoreszenzsignals von größer Faktor fünf. Für absorbierende Substrate zeigen sowohl die Ergebnisse der Simulation als auch der Experimente beim Vergleich von Proben mit einer Neigung von $\theta_i = 0^\circ$ bzw. $\theta_i = 45^\circ$ eine Abnahme des detektierten Fluoreszenzsignals von weniger als zehn Prozent.

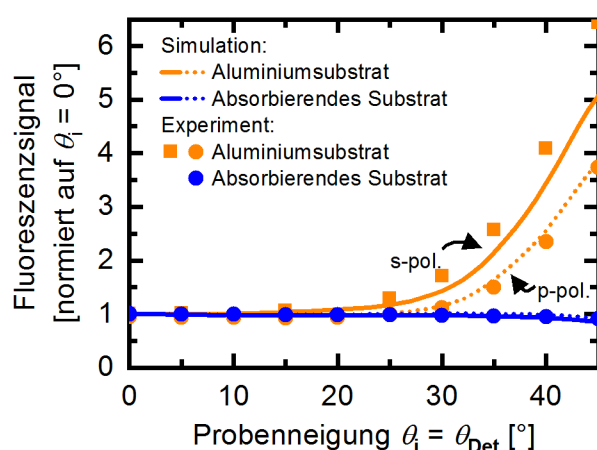


Abbildung 7-16: Auswertung des detektierten Fluoreszenzsignals als Funktion der Probenneigung. Das Diagramm zeigt die Ergebnisse für flache Tropfen, die auf einen Aluminiumspiegel (orange) sowie eine absorbierende Glasfläche (blau) gesprüht wurden. Die Grafik vergleicht die experimentellen Ergebnisse (Datenpunkte) mit der durch die Simulation vorhergesagten Fluoreszenzemission (Linien). Dargestellt sind Ergebnisse für p-polarisiertes (gepunktete Linien) bzw. s-polarisiertes (durchgezogene Linien) Anregungslicht.

Wie zuvor erläutert, hängen sowohl die Absorptions- als auch die Emissionseigenschaften stark von der Form der Tropfen sowie der Größe der Tropfen im Verhältnis zum Durchmesser des Anregungslasers ab. Daher können Abweichungen zwischen den Simulationsergebnissen sowie den

experimentellen Ergebnissen durch die Variation der Geometrie und Größe der auf den Spiegel gesprühten Tröpfchen erklärt werden.

7.5 Einfluss der Anregungswellenlänge auf das Fluoreszenzsignal

Wie im Abschnitt Grundlage beschrieben, variieren Absorptions- sowie Fluoreszenzeigenschaften industrieller Schmierstoffe je nach deren chemischen Zusammensetzung substanzspezifisch. Der nachfolgende Abschnitt zeigt die Möglichkeit zur Optimierung von Fluoreszenzsensoren durch Auswertung der spektralen Eigenschaften der zu detektierenden Stoffe.

7.5.1 Methode

Voraussetzung zur Auslegung von Fluoreszenzsensoren durch Auswertung der spektralen Eigenschaften der zu detektierenden Stoffe ist die Übertragbarkeit der im Spektrometer aufgezeichneten Daten. Der Nachweis dieser Übertragbarkeit wird nachfolgend am Beispiel der Ölsorten KTL N 16 sowie RP 4107 S gezeigt. Wie in den Ergebnissen zur gravimetrischen Kalibrierung in Abschnitt 6.1 gezeigt, weisen diese Ölsorten stark abweichende Fluoreszenzeigenschaften bei Beleuchtung mit einer Wellenlänge von 405 nm auf.

Zum Nachweis der Übertragbarkeit werden die Fluoreszenzeigenschaften der Öle mit einem Fluoreszenzspektrometer charakterisiert. Parallel dazu wird ein Fluoreszenz-Laserscanner für die Fluoreszenzanregung bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ umgerüstet. Abschließend werden die mit Anregungswellenlängen von $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ sowie $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ aufgezeichneten Fluoreszenzbilder beölter Bleche mit den auf Grund der aufgezeichneten Spektren zu erwartenden Ergebnissen verglichen.

Probenpräparation im Spektrometer

Die Aufzeichnung von Spektren erfolgt mit dem in Abschnitt 6.6.1 beschriebenen Fluoreszenzspektrometer. Vor den Experimenten wurden sowohl die Wellenlängenabhängigkeit des Detektors $S_{\text{In}}(\lambda_{\text{em}})$ als auch der im Spektrometer verwendeten Xenon Lampe nach den Anweisungen des Spektrometerherstellers korrigiert.

Um eine Verfälschung der aufgezeichneten Spektren durch innere Filtereffekte auszuschließen, werden mit einer Walze jeweils dünne Schichten der Öle auf einen Quarzglas-Objektträger aufgebracht. Die mittlere Schichtdicke der auf diese Weise präparierten Schichten wird, analog zur Beschreibung in Abschnitt 6.1, gravimetrisch durch Wägung des Objektträgers vor und nach der Beschichtung bestimmt. Zur Korrektur von Untergrundsignalen wird vor der Auswertung der Spektren jeweils das bei Messung eines gereinigten Quarzglas-Objektträgers aufgezeichnete Leerspektrum abgezogen.

Die durch den Fluoreszenz-Laserscanner detektierbare Fluoreszenzemission P_{em} kann unter Beachtung von Formel 2.34 beschrieben werden durch

$$P_{\text{em}}(\lambda_{\text{ex}}) \propto \int_{\lambda_l}^{\lambda_h} F_{\lambda}(\lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{em}}) d\lambda_{\text{em}}, \quad (7.1)$$

wobei F_λ das Fluoreszenzspektrum bei der jeweiligen Anregungswellenlänge λ_{ex} und die Wellenlängen λ_l und λ_h die Grenzen des durch das Messsystem erfassten Wellenlängenbereichs beschreiben. Zur Vergleichbarkeit von mit unterschiedlichen Sensitivitätseinstellungen aufgezeichneten Messungen, werden alle Spektren auf die Fluoreszenzemission $P_{\text{em},S}$ des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Fluoreszenzstandards USFS 461 bei Anregung mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ normiert.

Abbildung 7-17(a) zeigt das Fluoreszenzspektrum $F_{\lambda,\lambda}$ des verwendeten Fluoreszenzstandards USFS 461 für verschiedene Anregungswellenlängen λ_{ex} . Die nach Formel 7.1 durchgeführte Auswertung der Fluoreszenzemission P_{em} für den Spektralbereich von $\lambda_l = 300 \text{ nm}$ bis $\lambda_h = 520 \text{ nm}$ als Funktion der Anregungswellenlänge λ_{ex} ist in Abbildung 7-17(b) dargestellt.

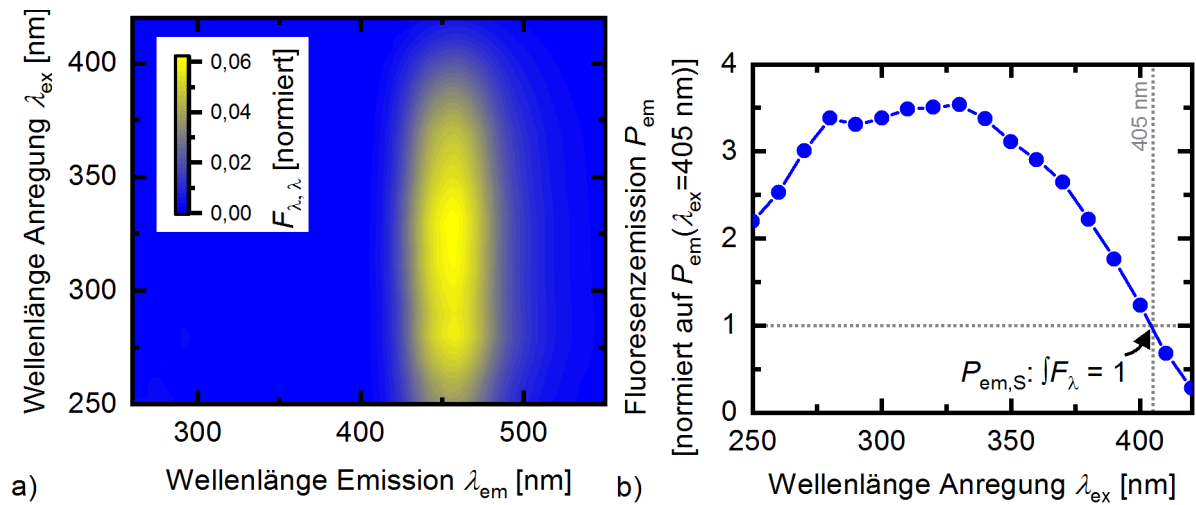


Abbildung 7-17: Die linke Abbildung (a) zeigt das Fluoreszenzspektrum $F_{\lambda,\lambda}$ des verwendeten Fluoreszenzstandards USFS 461 für verschiedene Anregungswellenlängen λ_{ex} . Die durch einen Fluoreszenz-Laserscanner detektierbare Lichtleistung P_{em} wird durch Integration des Spektrums bestimmt. Die rechte Abbildung (b) zeigt den Vergleich der integrierten Fluoreszenzemission P_{em} bei verschiedener Anregungswellenlängen λ_{ex} . Die Spektren wurden so normiert, dass bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ die integrierte Fluoreszenzemission $P_{\text{em},S}$ im Wellenlängenbereich von 300 bis 520 nm einem Wert von Eins entspricht.

System- und Probenpräparation zur bildgebenden Messung

Für die Versuche werden zunächst zwei identische Fluoreszenz-Laserscanner mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ aufgebaut. Anschließend wird einer der Fluoreszenz-Laserscanner auf eine Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ umgerüstet. Hierzu werden der verwendete Anregungslaser, die Scannerspiegel sowie die optischen Filter zur Einstellung der Detektorbandbreite getauscht. Tabelle 7-1 fasst die Eigenschaften der aufgebauten Fluoreszenz-Laserscanner zusammen.

Um die Verwendung der abweichenden Wellenlängen zu verdeutlichen, werden die mit den Systemen aufgezeichneten Detektorsignale nicht auf die Emission des Fluoreszenzstandards bei Anregung bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ normiert. Stattdessen werden die Detektoroptiken nach der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Methode mittels eines Leuchtdichtenormals charakterisiert.

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, ist das Fluoreszenzsignal dünner Schichten direkt proportional zur Leistung der Fluoreszenzanregung. Zur Berücksichtigung der abweichenden Laserleistung P_{Be} beider Systeme werden alle aufgezeichneten Detektorsignale auf eine Laserleistung von $P_{\text{Be}} =$

300 mW skaliert. Bei beiden Systemen ist die durch den Laser beleuchtete Fläche deutlich kleiner als die durch den Detektor beobachtete Fläche. Die mit beiden Laserscannern aufgezeichneten Signale in cd/m^2 beziehen sich somit stets auf eine Beleuchtung mit einer Lichtleistung $P_{\text{Be}} = 300 \text{ mW}$.

Tabelle 7-1: Vergleich der Eigenschaften der verwendeten Fluoreszenz-Laserscanner.

	F-Scanner 266	F-Scanner 405
Anregungswellenlänge λ_{ex}	266 nm	405 nm
Laserleistung P_{Be}	135 mW	231 mW
Scannermodul	Aluspiegel	Silberspiegel
Detektorbandbreite λ_{l} bis λ_{h}	300 bis 520 nm	420 bis 520 nm
spektrale Ansprechverhalten $S_{\text{In}}(\lambda_{\text{em}})$	innerhalb der Detektorbandbreite konstant	

Die Kalibrierung der aufgebauten Messsysteme für die zu untersuchenden Öle erfolgt, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, gravimetrisch. Als Bleche werden $80 \times 80 \text{ cm}^2$ Stahlbleche verwendet. Für die nachfolgend beschriebenen Versuche werden die Stahlbleche nicht direkt beölt. Anstatt dessen werden die Bleche vor dem Aufwalzen des Öls mit Aluminiumfolie umhüllt. Durch die Verwendung von jeweils neuer Folie kann auf eine zeitaufwendige Reinigung der Proben verzichtet werden. Abbildung 7-18 zeigt beispielhaft mit beiden Messsystemen aufgezeichnete Fluoreszenzbilder einer Probe, die mit $0,8 \text{ g}/\text{m}^2$ des Korrosionsschutzöls RP 4107 S beschichtet wurde.

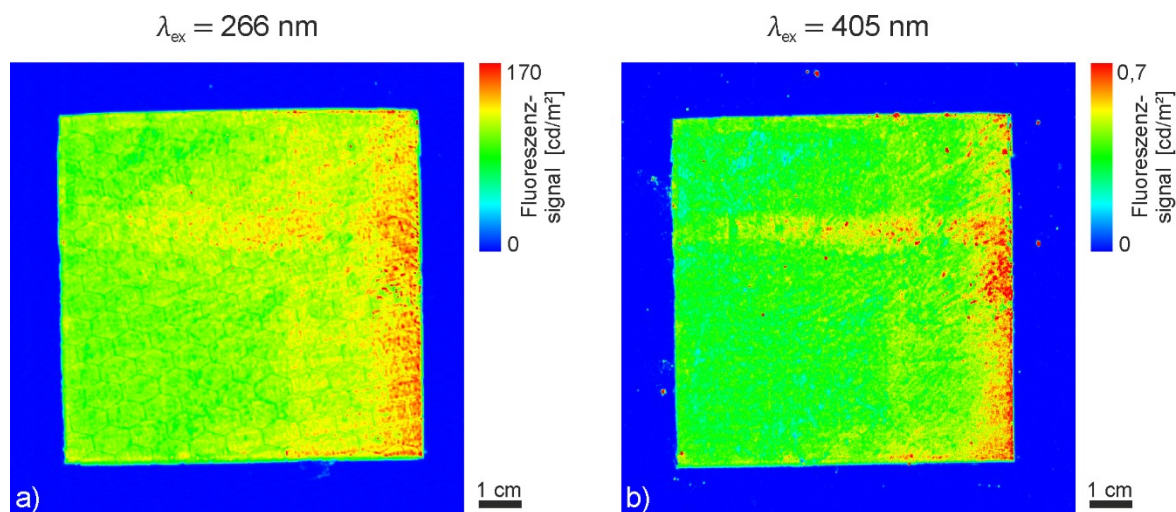


Abbildung 7-18: Fluoreszenzbilder eines mit $0,8 \text{ g}/\text{m}^2$ des Öls RP 4107 S beschichteten Blechs. Die Aufnahmen wurden mit einem Fluoreszenz-Laserscanner mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ (a) bzw. $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ (b) aufgezeichnet. Die Angaben der Leuchtdichte in cd/m^2 beziehen sich auf eine Beleuchtung der Probe mit einer Lichtleistung von jeweils $P_{\text{Be}} = 300 \text{ mW}$.

7.5.2 Ergebnisse

Auswertung der Fluoreszenzspektren

Zur Aufzeichnung der Fluoreszenzspektren wurden Ölschichten mit einer mittleren Schichtdicke von $d_0 = 0,6 \mu\text{m}$ auf Quarzglas-Objektträgern präpariert. Abbildung 7-19 zeigt die Fluoreszenzspektren F_λ des Umformöls KTL N 16 sowie des Korrosionsschutzöls RP 4107 S für Anregungswellenlängen im Bereich von $230 \text{ nm} < \lambda_{\text{ex}} < 420 \text{ nm}$. Wie im Methodenteil beschrieben, wurden die Rohdaten der Spektren auf die integrierte Fluoreszenzemission $P_{\text{em},S}$ normiert, die bei Anregung des Fluoreszenzstandards USFS 461 mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ gemessen wird. Zusätzlich werden die Rohdaten auf eine Schichtdicke d von einem Mikrometer normiert.

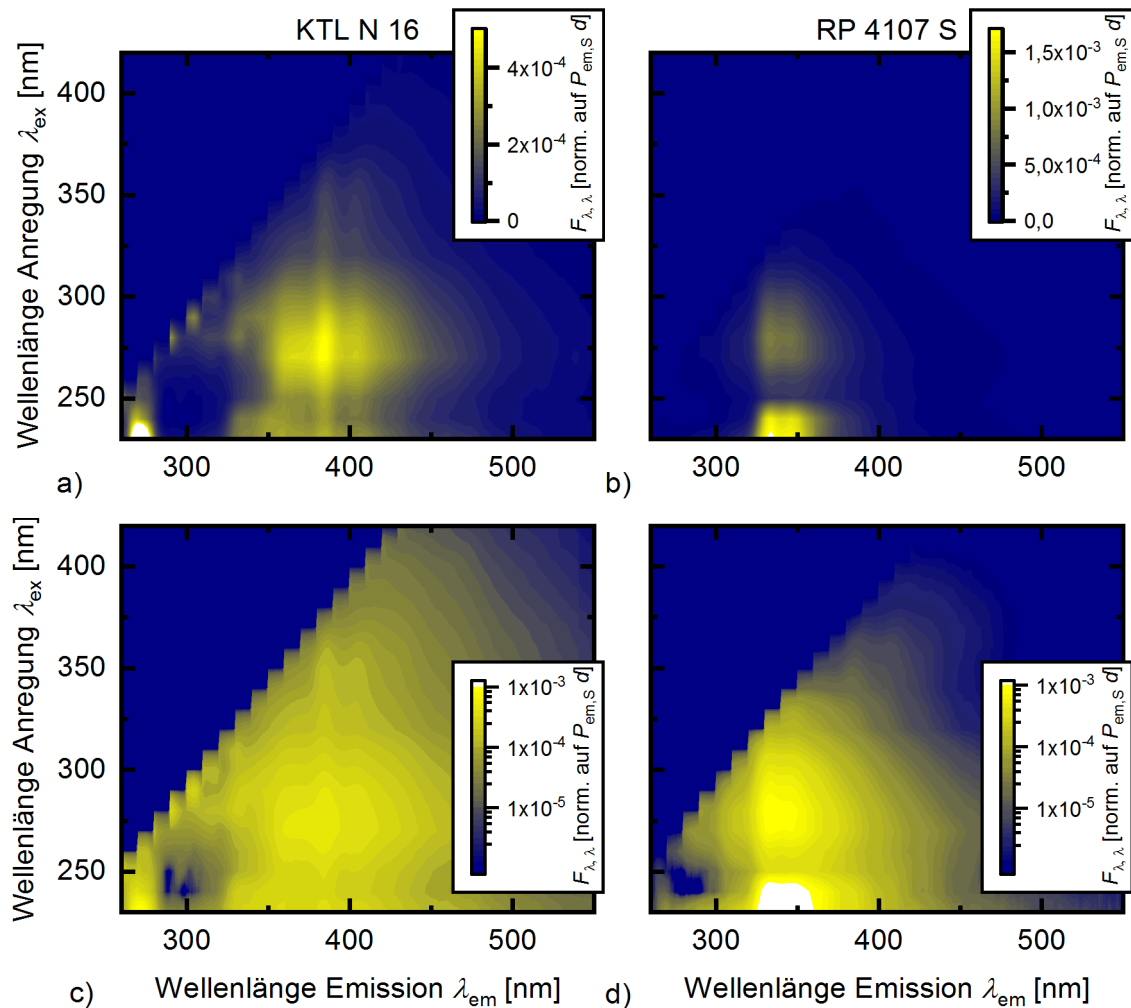


Abbildung 7-19: Fluoreszenzspektren des Umformöls KTL N 16 (a & c) sowie des Korrosionsschutzöls RP 4107 S (b & d). Alle Spektren wurden auf eine Schichtdicke von $d = 1 \mu\text{m}$ sowie die integrierte Fluoreszenzemission $P_{\text{em},S}$ bei Anregung des Fluoreszenzstandards USFS 461 mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ normiert. Die obere Zeile (a & b) zeigt die Spektren bei Verwendung einer linearen Falschfarbenskalerung. Die untere Zeile (c & d) zeigt dieselben Spektren bei Anwendung einer logarithmischen Verteilung der Falschfarben.

Das in Abbildung 7-19(a) dargestellte Spektrum des Umformöls KTL N 16 zeigt zwei deutliche Emissionsmaxima bei $\lambda_{\text{em}} = 385 \text{ nm}$ sowie $\lambda_{\text{em}} = 405 \text{ nm}$. Das in Abbildung 7-19(b) dargestellte Spektrum des Korrosionsschutzöls RP 4107 S zeigt zwei deutliche Emissionsmaxima bei $\lambda_{\text{em}} = 332 \text{ nm}$ sowie $\lambda_{\text{em}} = 348 \text{ nm}$.

Abbildung 7-19(c & d) zeigt dieselben Daten bei Anwendung der gleichen logarithmischen Verteilung der Falschfarben auf die Spektren beider Ölsorten. In dieser Darstellung ist zu erkennen, dass sich die Fluoreszenzeigenschaften beider Öle vor allem bei Anregung im Wellenlängenbereich von $\lambda_{\text{ex}} > 350 \text{ nm}$ signifikant unterscheiden. Abbildung 7-20 zeigt die Ergebnisse der Auswertung der integrierten Fluoreszenzemission P_{em} im Wellenlängenbereich von $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{em}} < 520 \text{ nm}$ in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge λ_{ex} . Die dargestellten Ergebnisse wurden durch Anwendung von Formel 7.1 auf die in Abbildung 7-19 gezeigten Spektren berechnet.

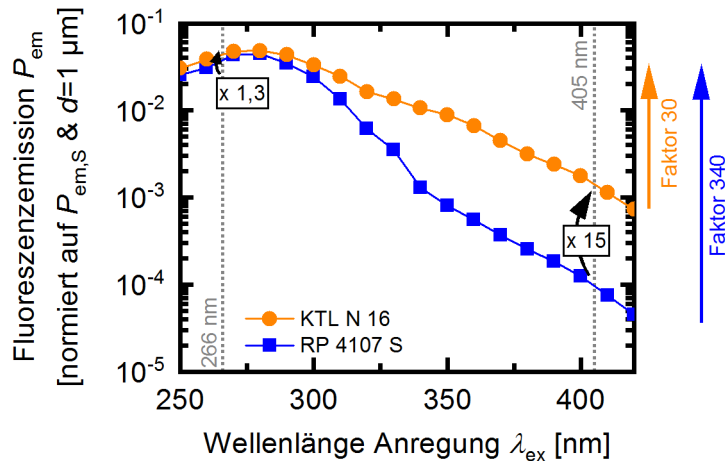


Abbildung 7-20: Integrierte Fluoreszenzemission P_{em} pro Schichtdicke des Umformöls KTL N 16 sowie des Korrosionsschutzöls RP 4107 S in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge λ_{ex} .

Die Ergebnisse wurden auf eine Schichtdicke von einem Mikrometer sowie die integrierte Fluoreszenzemission $P_{\text{em,S}}$ des Fluoreszenzstandards USFS 461 bei Anregung mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ normiert.

Wie in Abbildung 7-20 zu erkennen, steigt die integrierte Fluoreszenzemission P_{em} im durch die Fluoreszenz-Laserscanner erfassten Wellenlängenbereich mit abnehmender Anregungswellenlänge λ_{ex} signifikant an. Der Vergleich der Ergebnisse bei Anregung mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ mit den Ergebnissen bei Anregung mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ zeigt einen Anstieg der Fluoreszenzemission P_{em} in etwa um einen Faktor 30 für das Umformöl KTL N 16. Für das Korrosionsschutzöl RP 4107 S zeigen die Ergebnisse einen Anstieg der Fluoreszenzemission P_{em} um einen Faktor 340.

Der zwischen den Ölsorten abweichende Anstieg der Fluoreszenzemission P_{em} , führt dazu, dass der Unterschied zwischen dem pro Schichtdicke emittierten Fluoreszenzlicht bei kürzeren Anregungswellenlängen abnimmt. Während die Abweichung zwischen beiden Ölsorten bei einer Anregung der Fluoreszenz mit Licht bei $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ in etwa Faktor 15 beträgt, zeigen die Ergebnisse eine Abweichung von lediglich etwa einem Faktor 1,3 bei einer Anregung der Fluoreszenz mit Licht bei $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$.

Vergleich mit bildgebenden Messungen

Zur Kalibrierung der Fluoreszenz-Laserscanner wurden Bleche mit Ölbelegungen im Bereich von $0,1 \text{ g/m}^2 < \rho_A < 1,5 \text{ g/m}^2$ beschichtet. Diese Proben wurden jeweils mit dem 2D Fluoreszenz-Laserscanner mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ sowie dem 2D Fluoreszenz-Laserscanner mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ analysiert.

Abbildung 7-18 vergleicht beispielhaft die mit beiden Messsystemen aufgezeichneten Fluoreszenzbilder eines mit $0,8 \text{ g/m}^2$ des Öls RP 4107 S beschichteten Blechs. Die Angaben der Leuchtdichte in cd/m^2 beziehen sich auf eine Beleuchtung der Probe mit einer Lichtleistung von jeweils $P_{\text{Be}} = 300 \text{ mW}$. Analog zu den in Abbildung 7-20 zusammengefassten Ergebnissen der Messungen im Spektrometer ist die bei Beleuchtung mit Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ detektierte

Fluoreszenzemission der Schicht Korrosionsschutzöl um über zwei Größenordnungen stärker als bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$.

Die Auswertung aller analysierten Proben mit beiden Messsystemen ist in Abbildung 7-21 zusammengefasst. Die farbig dargestellten Geraden in Abbildung 7-21 visualisieren die bestimmten Kalibriergeraden k_x zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Fluoreszenzemission und der Ölbelegung ρ_A . Die Ergebnisse der Kalibrierung des Fluoreszenz-Laserscanners mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ sind in Abbildung 7-21(a) zusammengefasst. Auf Grund der starken Absorption des Anregungslichts bei dieser Wellenlänge weichen die Messergebnisse bereits ab einer Ölbelegung ρ_A von ca. $0,5 \text{ g/m}^2$ von der durch Formel 2.19 beschriebenen linearen Näherung ab. Aus diesem Grund wurden zur Bestimmung der Kalibriergeraden k_x bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ lediglich die Messwerte der Proben mit einer Ölbelegung von $\rho_A < 0,5 \text{ g/m}^2$ berücksichtigt.

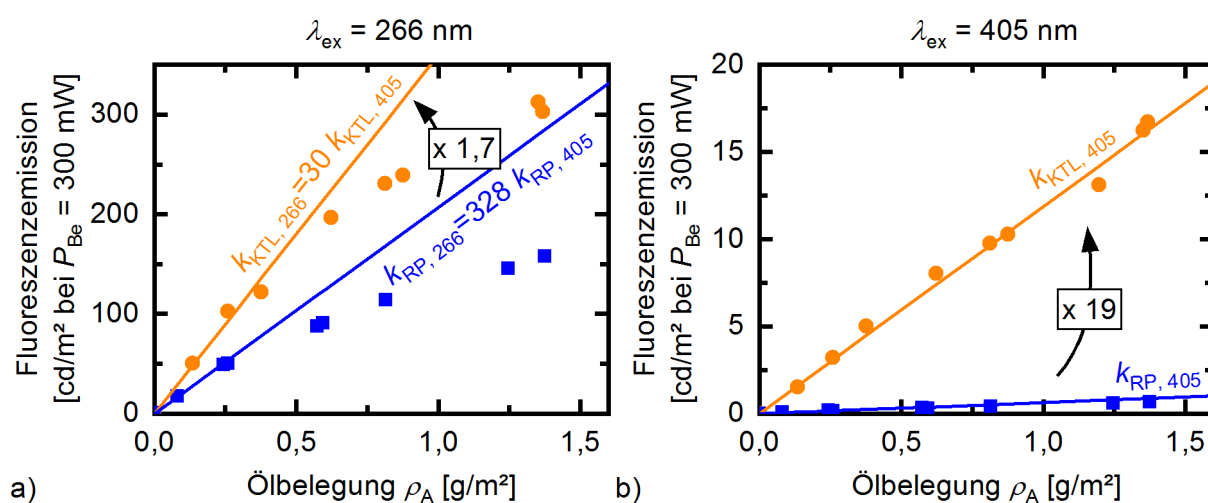


Abbildung 7-21: Ergebnisse der Kalibrierung zweier Fluoreszenz-Laserscanner mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ für das Umformöl KTL N 16 sowie das Korrosionsschutzöl RP 4107 S. Für die Kalibrierung beider Systeme wurden dieselben Proben verwendet. Die Angabe der Leuchtdichte in cd/m^2 bezieht sich auf eine Beleuchtung der Probe mit einer Lichtleistung $P_{\text{Be}} = 300 \text{ mW}$. Die farbig dargestellten Geraden visualisieren die bestimmten Kalibriergeraden k_x zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Fluoreszenzemission und der Ölbelegung ρ_A .

Die Ergebnisse in Abbildung 7-21 zeigen für die Kalibrierung des Umformöls KTL N 16 beiden Wellenlängen den Zusammenhang $k_{\text{KTL}, 266} = 30 k_{\text{KTL}, 405}$. Dies bedeutet, dass bei gleicher Lichtleistung P_{Be} der Beleuchtung die Fluoreszenzemission pro Schichtdicke bei Beleuchtung mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ etwa einen Faktor 30 über der Emission pro Schichtdicke bei Beleuchtung mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ liegt. Für das Korrosionsschutzöl RP 4107 S ergibt sich der Zusammenhang zwischen den Kalibrierungen für beide Wellenlängen zu $k_{\text{RP}, 266} = 328 k_{\text{RP}, 405}$. Diese Ergebnisse decken sich gut mit den in Abbildung 7-20 zusammengefassten Ergebnissen der Messungen im Spektrometer.

Eine mögliche Ursache für verbleibende Abweichungen ist die geringe Anzahl von Proben mit Ölbelegungen von $\rho_A < 0,5 \text{ g/m}^2$. Hierdurch ist die Bestimmung der linearen Kalibriergeraden $k_{x, 266}$ auf Grundlage der Ergebnisse der Messungen bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ mit einer großen Unsicherheit verbunden. Weiterhin ist zu beachten, dass die Lichtleistung der im Spektrometer verwendeten Xenon-Gasentladungslampe bei Wellenlängen kürzer 300 nm stark

abnimmt. Eine weitere Fehlerquelle ist die vereinfachte Annahme eines konstanten Ansprechverhaltens $S_{\text{In}}(\lambda_{\text{em}})$ des in den Laserscannern verwendeten Photomultipliers über den gesamten detektierten Spektralbereich.

Analog zu den Ergebnissen der Messungen im Spektrometer zeigen auch die mit den Fluoreszenz-Laserscannern durchgeführten Messungen, dass der Unterschied zwischen dem pro Schichtdicke emittierten Fluoreszenzlicht für die untersuchten Ölsorten bei kürzeren Anregungswellenlängen abnimmt. Während die Abweichung zwischen beiden Ölsorten bei einer Anregung der Fluoreszenz mit Licht bei $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ in etwa Faktor 19 beträgt, zeigen die Ergebnisse eine Abweichung von lediglich etwa einem Faktor 1,7 bei einer Anregung der Fluoreszenz mit Licht bei $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$. Diese ermittelten Abweichungen liegen leicht über den mit dem Spektrometer ermittelten Abweichungen. Eine mögliche Ursache hierfür sind Unsicherheiten bei der gravimetrischen Bestimmung der mittleren Schichtdicke d_0 der im Spektrometer verwendeten Proben.

7.6 Diskussion der Ergebnisse zu den Einflussfaktoren auf das Fluoreszenzsignal

In den Abschnitten 7.2 bis 7.5 wurden die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Fluoreszenzemission dünner Schichten systematisch untersucht. Erst die hierbei gewonnenen Erkenntnisse erlauben die korrekte Interpretation der Fluoreszenzbilder dünner Schichten auf dreidimensionalen industriellen Bauteilen. Während die meisten Fluoreszenzmesssysteme lediglich Absorptions- und Quanteneffizienz-Eigenschaften der zu analysierenden Schicht für eine quantitative Schichtdickenmessung berücksichtigen, zeigen die in den vorhergehenden Abschnitten zusammengefassten Ergebnisse, dass die Kenntnis von mindestens drei zusätzlichen Parametern für eine Quantifizierung erforderlich ist.

Zunächst ist zu berücksichtigen, dass alle untersuchten Einflussfaktoren stark von der Form der fluoreszierenden Schicht abhängen. Dies bedeutet, dass für eine quantitative Interpretation von Fluoreszenzsignalen berücksichtigt werden muss, ob die Signale von einer planen homogenen Schicht oder von einzelnen Tröpfchen mit bekanntem Kontaktwinkel abgegeben werden.

Zweitens wird die Fluoreszenzemission stark vom Reflexionsgrad sowie von der Textur des Substratmaterials unterhalb der Schicht beeinflusst. Die im Abschnitt 7.2 vorgestellten Ergebnisse zeigen beim Vergleich von auf absorbierenden bzw. reflektierenden Oberflächen aufgetragenen Schichten z. B. eine Variation des pro Schichtdicke detektierten Fluoreszenzsignals um einen Faktor 4,5 für plane fluoreszierende Schichten bzw. einen Faktor 5 für flache fluoreszierende Tropfen mit einem Kontaktwinkel von 18° .

Der dritte zur quantitativen Interpretation von Fluoreszenzsignalen benötigte Parameter ist die Neigung der fluoreszierenden Schichten zum Beleuchtungs- bzw. Beobachtungswinkel. Die in Abschnitt 7.5 präsentierten Ergebnisse der Fluoreszenzanalyse von mit Öltropfen beschichteten Aluminiumproben zeigen beim Vergleich der Signale bei einer Neigung der Probe von 0° bzw. von 45° einen Anstieg des detektierten Fluoreszenzsignals um mindestens einen Faktor vier.

Basierend auf diesen Ergebnissen sollte bei der Entwicklung zukünftiger Messsysteme zur Fluoreszenzanalyse der Oberfläche industrieller Bauteile die Möglichkeit zur Korrektur der identifizierten Einflussfaktoren vorgesehen werden. Eine mögliche Umsetzung ist die Implementierung

von Software-Schnittstellen, zum Import von Informationen über die Bauteilgeometrie sowie die Eigenschaften der Oberfläche unterhalb der fluoreszierenden Schicht, sodass diese im für die quantitative Fluoreszenzanalyse verwendeten mathematischen Modell berücksichtigt werden können. Erste Arbeiten zur Berücksichtigung der Bauteilgeometrie bei der Auswertung von Fluoreszenzsignalen werden im Abschnitt 8 Ausblick vorgestellt.

Die innerhalb der vorliegenden Arbeit durchgeführten Simulationen beschränken sich auf Oberflächen mit idealen Streueigenschaften. Zur Vorhersage des Einflusses realer Oberflächentexturen auf das pro Schichtdicke emittierte Fluoreszenzsignal sind weitere Arbeiten erforderlich.

Die in Abschnitt 7.5 gezeigten Ergebnisse zeigen, dass die Nachweisgrenze von Fluoreszenzmesssystemen durch eine geschickte Wahl der eingesetzten Anregungswellenlänge deutlich verbessert werden kann. Beim Vergleich einer Fluoreszenzanregung bei 405 nm bzw. 266 nm konnte für das Korrosionsschutzöl RP 4107 S eine Zunahme des pro Schichtdicke emittierten Fluoreszenzsignals um einen Faktor 330 gezeigt werden. Bei der Entwicklung von Messsystemen zum Einsatz in der Produktion sind stets die Lebensdauer sowie Komponentenkosten zu beachten. Im Vergleich zu dem innerhalb der Arbeit verwendeten Anregungslaser bei einer Wellenlänge von 405 nm verfügen Laser bei kürzeren Wellenlängen über eine geringere Lebensdauer bei gleichzeitig höheren Kosten.

Die Ergebnisse zeigen auch die Möglichkeit zur Auslegung von Fluoreszenzmesssystemen anhand einfacher Messungen mit einem Fluoreszenzspektrometer. Diese schnelle Analyse verschiedener Ölsorten ohne die Verwendung von gesundheitsschädlichen Lösemitteln wird erst durch die im Abschnitt 6.6.1 beschriebene, innerhalb der vorliegenden Arbeit neu entwickelten, Dünnschichtküvette möglich.

7.7 Einfluss innerer Filtereffekte auf das Fluoreszenzspektrum

Abbildung 7-22 vergleicht die mit einem Fluoreszenzspektrometer aufgezeichneten Spektren bei der Analyse desselben Öls in zwei verschiedenen Küvetten. Zur Aufzeichnung des in Abbildung 7-22(a) dargestellten Spektrums wurde das Umformöl KTL N 16 in eine 10 x 10 mm² Standardküvette gefüllt. Zur Aufzeichnung des in Abbildung 7-22(b) dargestellten Spektrums wurde das Öl in die in Abschnitt 6.6.1 beschriebene Dünnschichtküvette gefüllt. Wie in Abbildung 7-22 zu erkennen, unterscheiden sich die mit beiden Küvetten aufgezeichneten Spektren desselben Öls deutlich. Ursache für diesen Unterschied sind Reabsorptionseffekte innerhalb der fluoreszierenden Substanz.

Der nachfolgende Abschnitt zeigt die Validierung der im Kapitel Grundlagen in Abschnitt 2.3 beschriebenen über den Stand der Technik hinausgehenden Methode zur Berechnung des Fluoreszenzspektrums als Funktion der Schichtdicke. In Abschnitt 7.7.3 wird die Möglichkeit der Auswertung dieses Effekts als neuartige Methode zur Schichtdickenmessung diskutiert. Abschnitt 7.7.4 diskutiert die Möglichkeit zur Korrektur von durch innere Filtereffekte verfälschten Fluoreszenzspektren.

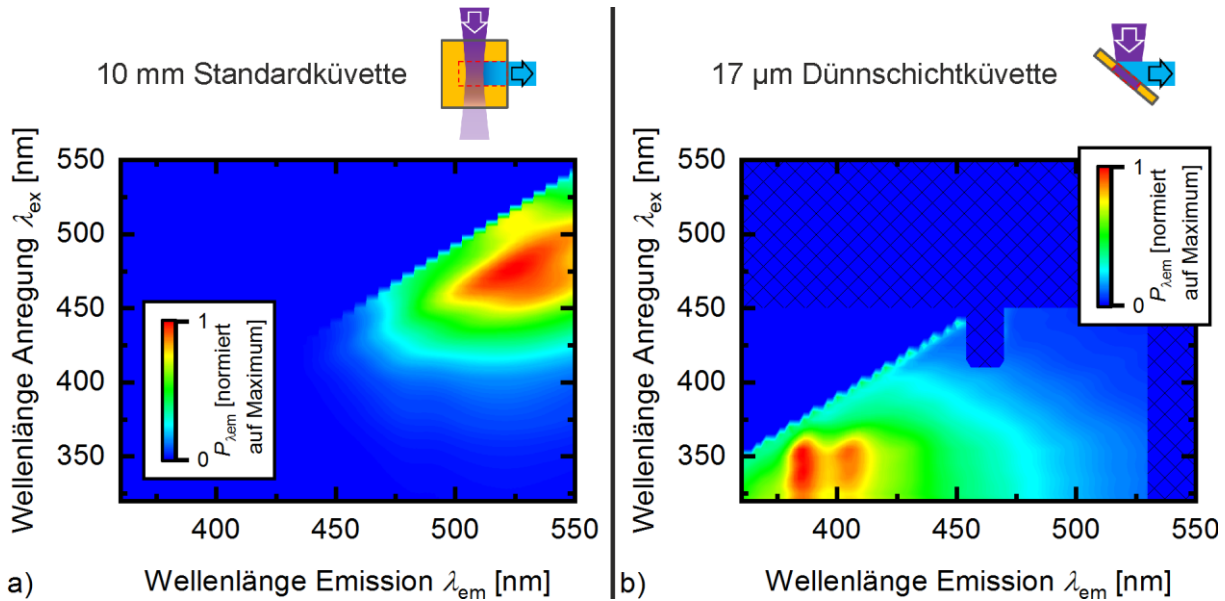


Abbildung 7-22: Mit einem Fluoreszenzspektrometer aufgezeichnete Spektren desselben Öls in zwei verschiedenen Küvetten. Dargestellt ist das Ergebnis der Analyse des Umformöls KTL N 16 in einer $10 \times 10 \text{ mm}^2$ Standardküvette (a) sowie bei Verwendung der in Abschnitt 6.6.1 beschriebenen Dünnschichtküvette (b).

7.7.1 Methode

Zur Validierung der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Methode zur Berechnung des Fluoreszenzspektrums als Funktion der Schichtdicke werden unterschiedlich dicke Schichten des Umformöls KTL N 16 in einem Fluoreszenzspektrometer (Jasco, FP-5800) analysiert. Das für die Berechnung benötigte Absorptionsspektrum wird mit einem Zweistrahl UV/VIS/NIR-Spektrometer (Perkin Elmer, Lambda 900) aufgezeichnet. Zum Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen der Berechnung nach der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Methode wird diese in der Programmiersprache Python implementiert.

Probenpräparation

Die Präparation der unterschiedlich dicken Schichten des Umformöls erfolgt analog zu den in Abschnitt 6.6.1 beschriebenen Experimenten mit der innerhalb der Arbeit entwickelten Dünnschichtküvette. Für die beschriebenen Experimente werden Schichten zwischen zwei Objektträgern aus Quarzglas präpariert. Die Schichtdicke der hergestellten Schichten wird ebenfalls analog zu Abschnitt 6.6.1 mit einem konfokalen 3D-Laser-Scanning-Mikroskop (Keyence, VK 9700) bestimmt.

7.7.2 Ergebnisse

Der Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ des Umformöls KTL N 16 als Funktion der Anregungswellenlänge λ_{ex} ist in Abbildung 7-2(a) dargestellt. Abbildung 7-23 zeigt die unter Berücksichtigung von Formel 2.38 aus dem in Abbildung 7-2(a) gezeigten Daten berechnete absorbierte Lichtleistung $P_{\lambda_{\text{abs}}}(d, \lambda_{\text{ex}})$ als Funktion der Eindringtiefe x für verschiedene Anregungswellenlängen λ_{ex} .

Wie in der normierten Darstellung in Abbildung 7-23 zu erkennen, hängen die Absorptionseigenschaften des Umformöls KTL N 16 stark von der Beleuchtungswellenlänge λ_{ex} ab. Licht bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$ wird beispielsweise bereits innerhalb einer Schichtdicke von $d = 100 \text{ µm}$ näherungsweise komplett absorbiert. Dies bedeutet, dass beispielsweise bei Betrachtung

aller Position von $x > 100 \mu\text{m}$ innerhalb einer dickeren Schicht, die innerhalb von Volumenelementen an diesen Positionen absorbierte Lichtleistung $dP_{\text{abs}}(x > 100 \mu\text{m}, \lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm})$ näherungsweise 0 mW beträgt. Licht im Bereich von Wellenlängen $\lambda_{\text{ex}} > 400 \text{ nm}$ wird hingegen erst bei Schichtdicken von $d > 500 \mu\text{m}$ näherungsweise komplett absorbiert.

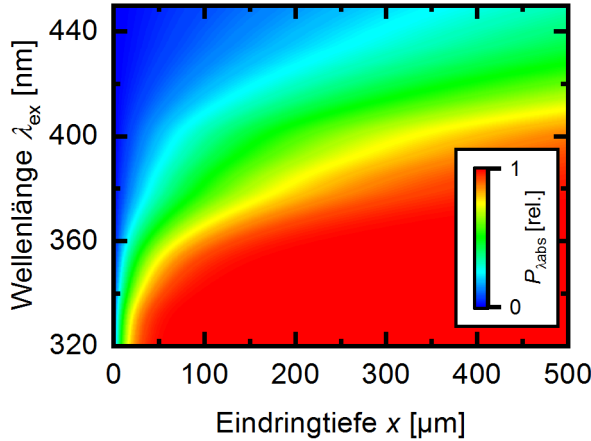


Abbildung 7-23: Absorption von Anregungslicht innerhalb des Umformöls KTL N 16. Das Diagramm zeigt die absorbierte Lichtleistung $P_{\lambda_{\text{abs}}}(d, \lambda_{\text{ex}})$ als Funktion der Eindringtiefe x für verschiedene Anregungswellenlängen λ_{ex} .

Wie im Methodenteil beschrieben, wird zur Berechnung der spektralen Verteilung der Fluoreszenzemission das unverfälschte Fluoreszenzspektrum $F(\lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{em}})$ des Mediums benötigt. Hierzu wird im Folgenden das Spektrum einer $17 \mu\text{m}$ dünnen Schicht des Umformöls KTL N 16 verwendet. Unter Vernachlässigung des, bei dieser Schichtdicke geringen, Einflusses des sekundären inneren Filtereffekts kann das unverfälschte Fluoreszenzspektrum $F_{\lambda, \lambda}$ durch umstellen von Formel 2.39 bestimmt werden zu

$$F(\lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{em}}) \propto \frac{P_{\lambda_{\text{em}}, \text{I}}(d, \lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{em}})}{P_{\lambda_{\text{abs}}}(d, \lambda_{\text{ex}})}. \quad (7.2)$$

Abbildung 7-24 zeigt das mit dem Spektrometer aufgezeichnete Spektrum $P_{\lambda_{\text{em}}}$ einer $17 \mu\text{m}$ dicken Schicht des Umformöls KTL N 16 sowie das durch Anwendung von Formel 7.2 daraus berechnete unverfälschte Spektrum $F_{\lambda, \lambda}$. Ein bei schwachen Fluoreszenzsignalen im Spektrometer auftretender Artefakt im Bereich von $\lambda_{\text{ex}} \approx 440 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} \approx 460 \text{ nm}$ wurde in den dargestellten Daten maskiert.

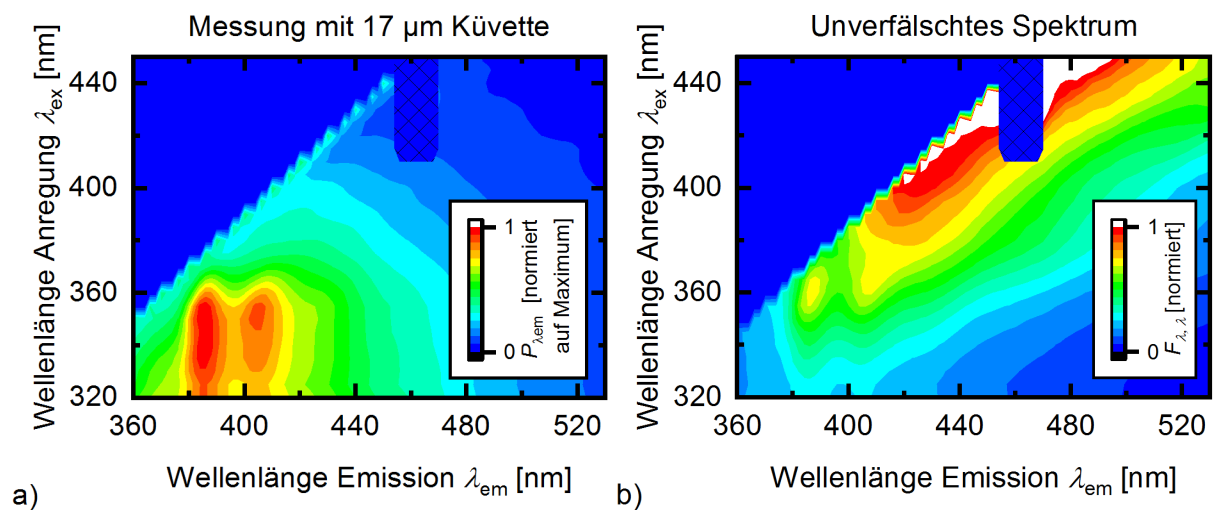


Abbildung 7-24: Fluoreszenzspektren des Umformöls KTL N 16. Dargestellt ist das mit einem Fluoreszenzspektrometer aufgezeichnete Spektrum $P_{\lambda_{\text{em}}}$ einer $17 \mu\text{m}$ dicken Schicht (a). Zusätzlich dargestellt ist das durch Korrektur des primären inneren Filtereffekts aus dem aufgezeichneten Spektrum berechnete unverfälschte Spektrum $F_{\lambda, \lambda}$ (b).

Der Vergleich der in Abbildung 7-24 gezeigten Spektren zeigt einen signifikanten Einfluss des primären inneren Filtereffekts bei der untersuchten Schichtdicke von $d = 17 \mu\text{m}$. Ursache für diesen Effekt ist die starke Absorption von Licht bei Wellenlängen kürzer 360 nm des untersuchten Umformöls.

Unter Verwendung von Formel 2.39 kann aus dem in Abbildung 7-24(b) gezeigten Fluoreszenzspektrum $F(\lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{em}})$ die spektrale Verteilung $P_{\lambda_{\text{em}},I}$ der Fluoreszenzemission verschieden dicker Schichten berechnet werden. Abbildung 7-25(b) zeigt die auf diese Weise berechnete Fluoreszenzemission $P_{\lambda_{\text{em}},I}$ einer 208 μm dicken Schicht bei Berücksichtigung des primären inneren Filtereffekts.

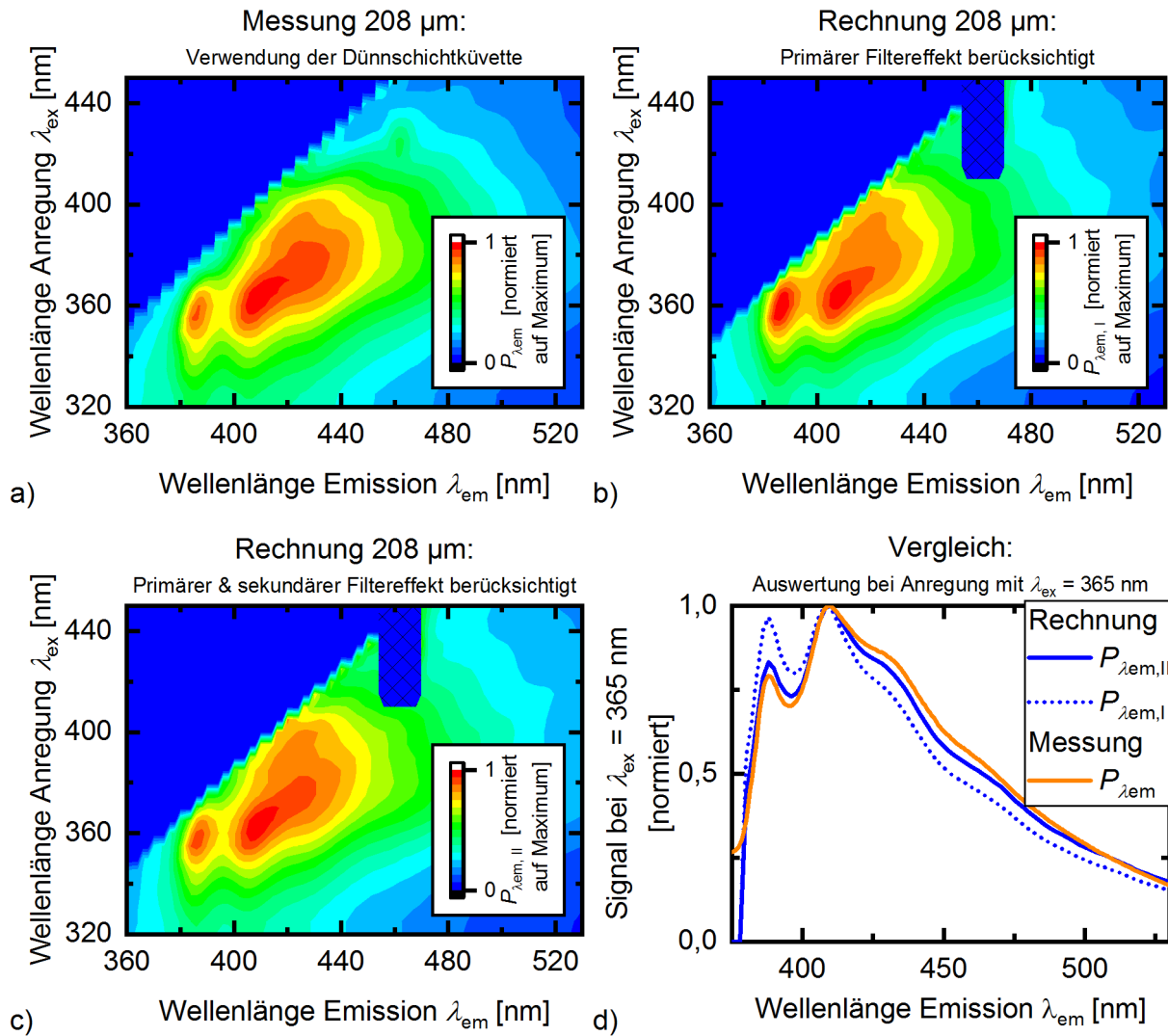


Abbildung 7-25: Vergleich der berechneten (b, c) mit der experimentell bestimmten (a) spektralen Verteilung der Fluoreszenzemission einer 208 μm dicken Schicht des Umformöls KTL N 16. Dargestellt sind die aus dem Fluoreszenzspektrum $F_{\lambda,\lambda}$ berechnete spektrale Verteilung der Fluoreszenzemission bei Berücksichtigung des primären inneren Filtereffekts (b) sowie bei Berücksichtigung des primären und sekundären inneren Filtereffekts (c). Zusätzlich zu den 2D Spektren (a bis c) ist die Auswertung der Fluoreszenzemission bei 365 nm Anregung dargestellt (d).

Unter Verwendung von Formel 2.41 kann aus dem Fluoreszenzspektrum $F(\lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{em}})$ die spektrale Verteilung der Fluoreszenzemission $P_{\lambda_{\text{em}},II}$ verschieden dicker Schichten unter Berücksichtigung des primären und des sekundären inneren Filtereffekts berechnet werden. Abbildung 7-25(c)

zeigt die so berechnete Fluoreszenzemission $P_{\lambda_{em},II}$ einer 208 μm dicken Schicht des Umformöls KTL N 16. Zusätzlich zu den auf diese Weise berechneten Fluoreszenzspektren zeigt Abbildung 7-25(a) zum Vergleich das experimentell bestimmte Fluoreszenzspektrum einer 208 μm dicken mit dem Umformöl KTL N 16 gefüllten Küvette.

Der Vergleich der mittels Formel 2.39 berechneten Fluoreszenzemission $P_{\lambda_{em},I}$ in Abbildung 7-25(b) mit dem experimentellen Ergebnis in Abbildung 7-25(a) zeigt eine gute Übereinstimmung der relativen Verteilung der emittierten Lichtleistung als Funktion der auf der y-Achse der Diagramme dargestellten Anregungswellenlänge λ_{ex} . Dies zeigt, dass die spektrale Verteilung der Fluoreszenzemission als Funktion der Anregungswellenlänge λ_{ex} hauptsächlich durch den primären inneren Filtereffekt bestimmt wird.

Wie in Abbildung 7-25(d) zu erkennen, weicht die entlang der x-Achse dargestellte spektrale Verteilung als Funktion der Emissionswellenlänge λ_{em} der durch Formel 2.39 berechneten Fluoreszenzemission $P_{\lambda_{em},I}$ jedoch vom experimentellen Ergebnis ab. Bei der ausschließlichen Berücksichtigung des primären inneren Filtereffekts wird bei der untersuchten Ölsorte der kurzwellige Anteil der Fluoreszenzemission überschätzt.

Abbildung 7-25(c) zeigt die mittels Formel 2.41 berechneten Fluoreszenzemission $P_{\lambda_{em},II}$ unter Berücksichtigung des primären sowie des sekundären inneren Filtereffekts. Der Vergleich dieser berechneten Ergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen in Abbildung 7-25(a) bzw. (d) zeigt eine gute Übereinstimmung der spektralen Verteilung sowohl als Funktion der Anregungswellenlänge λ_{ex} als auch als Funktion der Emissionswellenlänge λ_{em} .

Abbildung 7-26 zeigt den Vergleich von weiteren, nach Formel 2.41 berechneten, Fluoreszenzemissionen $P_{\lambda_{em},II}$ für verschiedene Schichtdicken mit den jeweiligen experimentellen Ergebnissen. Auch die in Abbildung 7-26 gezeigten Spektren stimmen gut überein.

7.7.3 Diskussion der Anwendung zur Schichtdickenmessung

Im nachfolgenden Abschnitt wird die Möglichkeit der Auswertung des sekundären inneren Filtereffekts als neuartige Methode zur Schichtdickenmessung diskutiert.

Zur Bestimmung der Schichtdicke d wird in der Regel ausschließlich die Leistung P_{em} des emittierten Fluoreszenzlichts ausgewertet. Wie in den Abschnitten 2.2.2 und 2.2.3 gezeigt, kann der Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzemission P_{em} und der optischen Weglänge l des Anregungslichts innerhalb der Schicht vereinfacht beschrieben werden durch

$$P_{em}(l) = P_0 Q \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{em}} (1 - e^{-\alpha_{\lambda} l}), \quad (7.3)$$

wobei P_0 die Leistung der Fluoreszenzanregung, der Faktor $Q \lambda_{ex}/\lambda_{em}$ die schichtspezifischen Fluoreszenzeigenschaften und α_{λ} die schichtspezifischen Absorptionseigenschaften bezüglich des Anregungslichts beschreiben.

Wie in Kapitel 6 dieser Arbeit ausführlich beschrieben, werden Messsysteme in der Praxis zunächst mit bekannten Proben kalibriert, um anschließend unbekannte Proben zu charakterisieren. Hierzu werden nach der Kalibrierung die Faktoren P_0 , $Q \lambda_{ex}/\lambda_{em}$ und α_{λ} als konstant angenommen.

Dieses Verfahren zur Schichtdickenmessung hat jedoch zwei wesentliche Nachteile. Der erste Nachteil ist, dass eine quantitative Messung der Schichtdicke nur dann möglich ist, wenn sich die Leistung der Beleuchtung P_0 nach der Kalibrierung eines Systems nicht mehr bzw. ausschließlich

in bekannter Weise ändert. Dies ist jedoch nicht immer der Fall. Ursache für Änderungen der Beleuchtungsleistung können z. B. Inhomogenität bei der Beleuchtung von Proben bei bildgebenden Systemen oder auch Schwankungen bei der Einkopplung von Anregungslicht in eine Faser sein.

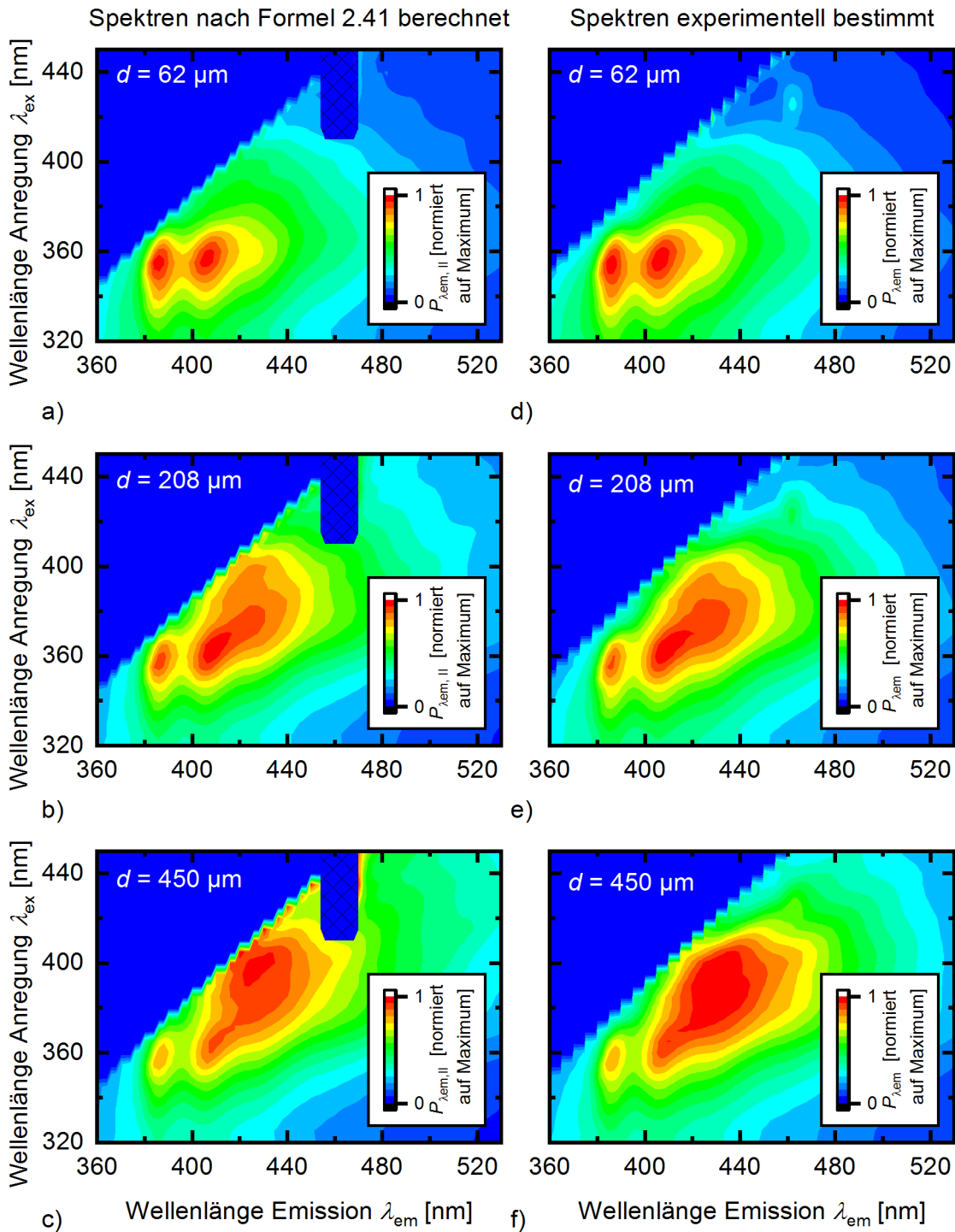


Abbildung 7-26: Fluoreszenzspektren unterschiedlich dicker Schichten des Umformöls KTL N 16. In der linken Spalte sind die auf Basis des mit einer $17 \mu\text{m}$ dicken Schicht aufgezeichneten Spektrums $F_{\lambda, \lambda}$ berechneten Fluoreszenzemissionen $P_{\lambda_{\text{em}}, II}$ dargestellt (a-c). In der rechten Spalte sind die im Fluoreszenzspektrometer experimentell aufgezeichneten Ergebnisse dargestellt (d-f).

Der zweite Nachteil der Auswertung der Leistung P_{em} der Fluoreszenzemission zur Schichtdickenmessung wird bei Betrachtung der in Abschnitt 7.4 der vorliegenden Arbeit zusammengefassten Ergebnisse deutlich. Wie durch Formel 7.3 beschrieben, wird durch Auswertung der Leistung P_{em} die optische Weglänge l des Anregungslichts innerhalb des absorbierenden Mediums bestimmt. Wie in Abschnitt 7.4 ausführlich beschrieben, weicht dieser optische Weg l des Anregungslichts unter bestimmten Voraussetzungen jedoch signifikant von der eigentlich zu bestimmenden Schichtdicke d ab. In Abschnitt 7.4 vorgestellte Simulationen zeigen beispielsweise eine signifikante Abhängigkeit der optischen Weglänge vom Neigungswinkel zwischen Probe und Detektoroptik für den Fall, dass sich Öltropfen auf spiegelnden Untergründen befinden.

Eine Möglichkeit zur Umgehung der genannten Nachteile ist die Entwicklung einer neuartigen Auswertung der Fluoreszenzemission, die nicht auf der Bewertung der innerhalb der Schicht absorbierten Lichtleistung des Anregungslichts basiert.

Die im vorherigen Abschnitt 7.7.2 in Abbildung 7-26 zusammengefassten Ergebnisse zeigen eine starke Abhängigkeit des emittierten Fluoreszenzspektrums von der Schichtdicke. Die Ursache für die schichtdickenabhängige Veränderung des Spektrums ist die Reabsorption des Fluoreszenzlichts innerhalb des fluoreszierenden Mediums. Diese als sekundärer innerer Filtereffekt bezeichnete Reabsorption hängt ausschließlich von der optischen Weglänge x des emittierten Fluoreszenzlichts innerhalb des fluoreszierenden Mediums ab. Sie ist komplett unabhängig von der absorbierten Lichtleistung und somit auch unabhängig von der Lichtleistung P_0 sowie der optischen Weglänge l des Anregungslichts innerhalb des fluoreszierenden Mediums. Wie in Abbildung 7-25(d) gezeigt, beeinflusst der sekundäre innere Filtereffekt die relative spektrale Verteilung der Lichtleistung auf die Emissionswellenlängen.

Die Auswertung der durch den sekundären inneren Filtereffekt verursachten Änderung des emittierten Fluoreszenzspektrums eignet sich somit als neuartige Methode zur Bestimmung von Schichtdicken. In der Praxis kann hierzu das Verhältnis des Fluoreszenzsignals bei verschiedenen Emissionswellenlängen λ_{em} ausgewertet werden. Abbildung 7-27(a) zeigt den Vergleich der Fluoreszenzspektren F_λ unterschiedlich dicker Schichten des Öls KTL N 16 bei Anregung der Fluoreszenz mit Licht bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$. Die dargestellten Spektren sind auf die Emission bei $\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$ normiert.

Wie in der in Abbildung 7-27(b) dargestellten Auswertung zu erkennen, ermöglicht der relative Vergleich der Fluoreszenzemission bei verschiedenen Wellenlängen die eindeutige Bestimmung der Dicke einer fluoreszierenden Schicht.

Auf Grund der gezeigten Auswertung der spektralen Verteilung der Fluoreszenzemission ist die vorgeschlagene Methode unabhängig von der Leistung P_0 der Beleuchtung. Sie ermöglicht somit eine Schichtdickenbestimmung auch bei stark schwankender beziehungsweise unbekannter Beleuchtungsstärke. Des Weiteren bewertet die Methode ausschließlich den optischen Weg x des Fluoreszenzlichts und nicht den optischen Weg l des Anregungslichts innerhalb der fluoreszierenden Schicht. Die in Abschnitt 7.4 vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Winkelabhängigkeit der Emission fluoreszierender Tropfen auf spiegelnden Untergründen in etwa zu gleichen Teilen durch die Verlängerung der optischen Weglänge l des Anregungslichts sowie der Abstrahlcharakteristik der Fluoreszenzemission verursacht wird. Somit ist davon auszugehen, dass mit der vorgeschlagenen spektralen Auswertemethode die Winkelabhängigkeit des Fluoreszenzsignals von Tropfen auf spiegelnden Untergründen um mindestens Faktor zwei verringert werden kann.

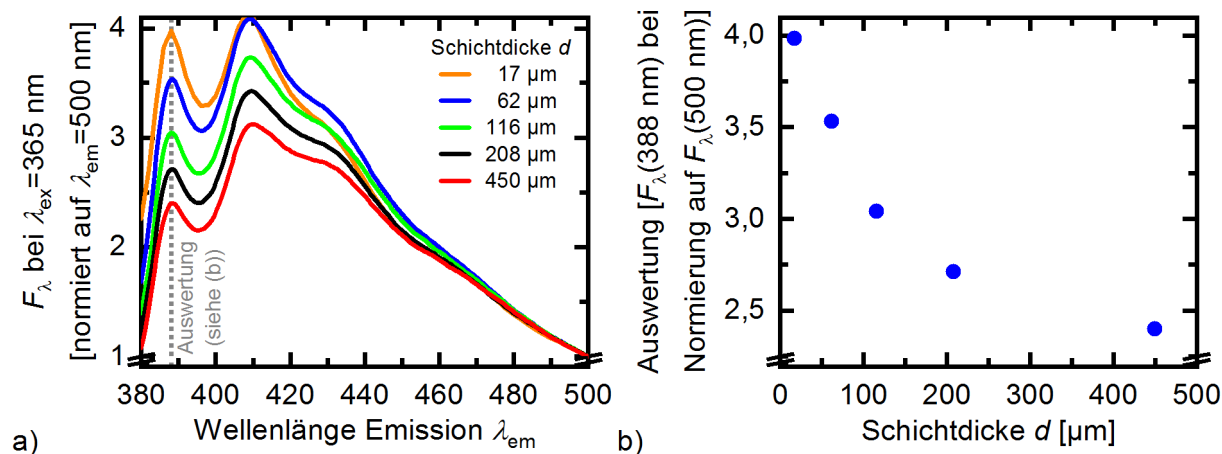


Abbildung 7-27: Fluoreszenzspektren F_λ unterschiedlich dicker Schichten des Öls KTL N 16 bei Anregung mit Licht bei einer Wellenlänge von $\lambda_{ex} = 365$ nm (a). Die gezeigten Spektren sind auf die Fluoreszenzemission bei einer Wellenlänge von $\lambda_{em} = 500$ nm normiert. Zusätzlich dargestellt ist die Auswertung der Fluoreszenzemission bei einer Wellenlänge von $\lambda_{em} = 388$ nm in Bezug auf die Fluoreszenzemission bei einer Wellenlänge von $\lambda_{em} = 500$ nm (b).

7.7.4 Diskussion der Anwendung zur Spektrenkorrektur

Zur Aufzeichnung unverfälschter Fluoreszenzspektren wird in der Literatur empfohlen, die zu analysierende Substanz soweit zu verdünnen, bis eine Absorbanz von 0,1 erreicht ist [20, 25]. Dieses Vorgehen ist für die in vielen Anwendungen der Fluoreszenzspektroskopie verwendeten Farbstoffe leicht umzusetzen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung verschiedener industrieller Ölsorten. Diese Öle können in der Regel nur in gesundheitsschädlichen Substanzen gelöst und somit verdünnt werden. Die zur Verwendung von gesundheitsschädlichen Lösemitteln erforderlichen Vorkehrungen zur Arbeitssicherheit erhöhen den Aufwand für die Aufzeichnung von Fluoreszenzspektren jedoch signifikant.

Eine alternative Möglichkeit zur Präparation von Proben mit einer Absorbanz kleiner 0,1 ist die Verwendung der in Abschnitt 6.6.1 vorgestellten neu entwickelten Dünnschichtküvette.

Die in Abschnitt 7.7.2 gezeigten Ergebnisse zeigen die Möglichkeit zur theoretischen Beschreibung der bei stark absorbierenden Proben auftretenden inneren Filtereffekte. Im nachfolgenden Abschnitt wird darauf eingegangen, inwieweit eine nachträgliche Korrektur der verfälschten Spektren von Proben mit einer Absorbanz größer 0,1 durch Umkehrung dieser Beschreibung möglich ist.

Formel 7.2 beschreibt die Korrektur des primären inneren Filtereffekts. Laut Formel 7.2 kann das Fluoreszenzspektrum $F_{\lambda,\lambda}$ eines Mediums aus dem Quotienten der aufgezeichneten Fluoreszenzemission $P_{\lambda_{em}}$ und der innerhalb der Probe absorbierten Lichtleistung $P_{\lambda_{abs}}$ bestimmt werden. Abbildung 7-28 zeigt das Ergebnis der Anwendung von Formel 7.2 auf die in Abbildung 7-24(a) sowie Abbildung 7-26(d-f) dargestellten, im Spektrometer aufgezeichneten, Fluoreszenzemissionen.

Die Ähnlichkeit der in Abbildung 7-28 dargestellten berechneten Fluoreszenzspektren $F_{\lambda,\lambda}$ zeigt, dass eine nachträgliche Korrektur des primären inneren Filtereffekts möglich ist. Wie bereits in Abschnitt 7.7.2 beschrieben wird die spektrale Verteilung der Fluoreszenzemission als Funktion der Anregungswellenlänge λ_{ex} hauptsächlich durch den primären inneren Filtereffekt beeinflusst.

Somit können auf die beschriebene Weise korrigierte Spektren optisch dicker Ölschichten zum relativen Vergleich der Fluoreszenzemission bei verschiedenen Anregungswellenlängen λ_{ex} verwendet werden.

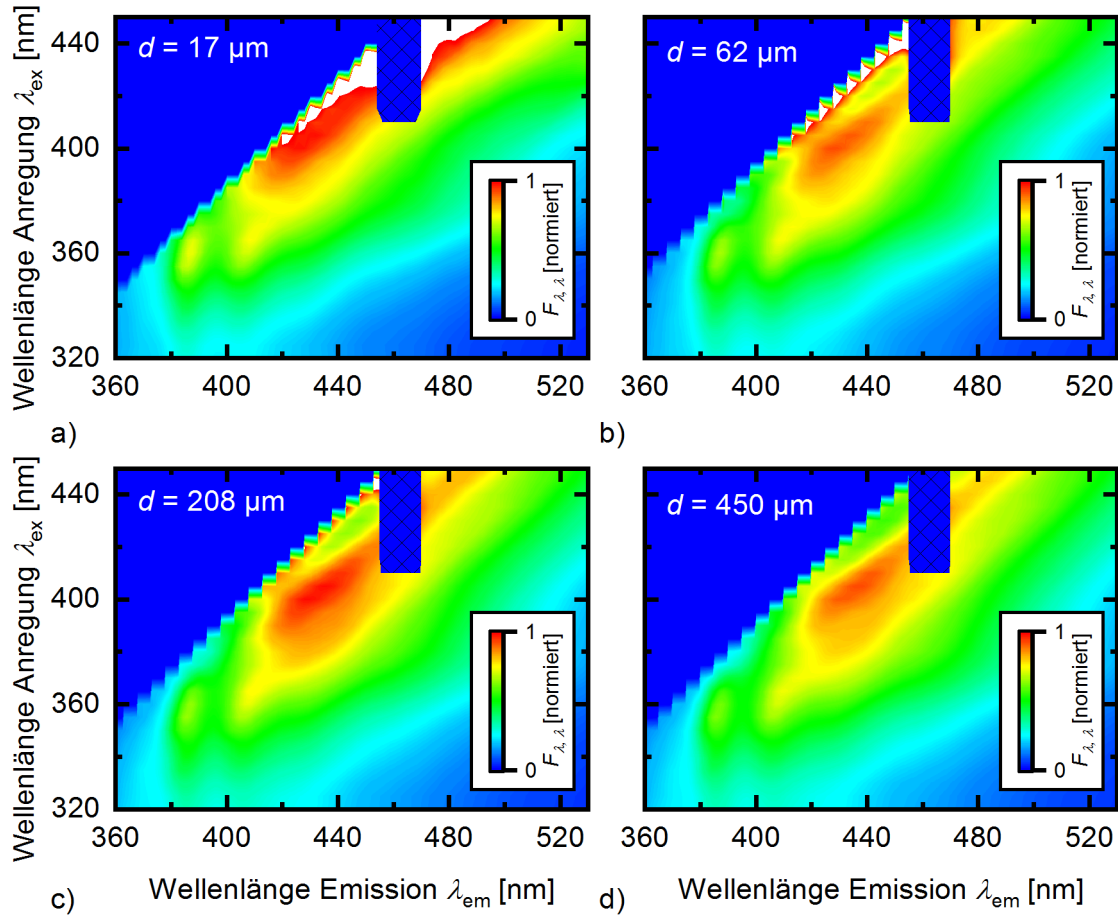


Abbildung 7-28: Fluoreszenzspektren $F_{\lambda, \lambda}$ berechnet durch Korrektur der im Spektrometer aufgezeichneten Fluoreszenzemission unterschiedlich dicker Schichten des Öls KTL N16. Die Korrektur des primären inneren Filtereffekts erfolgte durch Anwendung von Formel 7.2.

Wie ebenfalls in Abschnitt 7.7.2 beschrieben, wird die spektrale Verteilung der Fluoreszenzemission F_{λ} als Funktion der Emissionswellenlänge λ_{em} hauptsächlich durch den sekundären inneren Filtereffekt beeinflusst. Da der sekundäre innere Filtereffekt durch Formel 7.2 nicht korrigiert wird, ist eine Auswertung der Fluoreszenzemission als Funktion der Emissionswellenlänge λ_{em} der so korrigierten Spektren nicht möglich. Zu erkennen ist dies beim Vergleich der Intensität der Emission bei $\lambda_{\text{em}} = 380 \text{ nm}$ bei einer Anregung mit $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$ in den in Abbildung 7-28 dargestellten Spektren. Bei dieser Emissionsbande weicht das auf Basis der $17 \mu\text{m}$ Schicht berechnete Spektrum von den auf Basis der dickeren Schichten berechneten Spektren ab. Eine einfache Umkehrung der zur kombinierten Beschreibung beider Filtereffekte verwendeten Formel 2.41 ist jedoch nicht möglich.

8 Ausblick

Die innerhalb der Arbeit entwickelte Fluoreszenz-Laserscanner-Technologie konnte so weit entwickelt werden, dass bereits während der Durchführung der Arbeit mehrere Fluoreszenz-Laserscanner an Industriekunden ausgeliefert wurden. Zum Zeitpunkt der Einreichung der Arbeit erfolgt die Integration eines Fluoreszenzmesssystems in einem Presswerk eines international tätigen Automobilkonzerns. Zweck dieses Messsystems ist die beidseitige vollflächige Analyse der Ölbelegung auf bis zu vier Meter breiten Blechen bei einem Vorschub der Bleche von bis zu 2,5 m/s. Wie im Abschnitt 4.2 beschrieben, wurden innerhalb der vorliegenden Arbeit mit einer einzelnen Optikeinheit des entwickelten 1D Inline-Laserscanners Sichtfelder von bis zu drei Metern erreicht. Zur Erfüllung der genannten Anforderungen müssen jeweils zwei Optikeinheiten zur Analyse der Unter- sowie Oberseite der Bleche kombiniert werden. Zur synchronen Ansteuerung der vier Optikeinheiten sind wesentliche Erweiterungen an der Steuersoftware des Messsystems notwendig. Zusätzliche, über den Stand der vorliegenden Arbeit hinausgehende Arbeiten, ergeben sich aus dem industriellen Umfeld. So sind beispielsweise eine UL-Zertifizierung durchzuführen und ein Konzept zur Umsetzung der Lasersicherheit während des Betriebs innerhalb der Pressenstrasse zu erstellen.

Die in den Abschnitten 5.5 und 7.4 vorgestellten Ergebnisse zeigen einen wesentlichen Einfluss des Abstands sowie der Neigung der Probe auf das detektierte Fluoreszenzsignal. Ziel aktuell laufender Nachfolgeprojekte ist deshalb die Implementierung von Funktionen zur automatischen Korrektur dieser Einflussgrößen. Als erster Schritt wurde bereits während der Durchführung der vorliegenden Arbeit von einem Kollegen die Steuersoftware des Messsystems so erweitert, dass diese die Lage von Bauteilen automatisch erkennt. Abbildung 8-1 veranschaulicht die Funktionsweise der implementierten Lageerkennung.

Zur Bestimmung der Lage bekannter Bauteile wird das zum Fluoreszenzbild deckungsgleich aufgezeichnete Streulichtbild mit dem im Messsystem hinterlegten CAD Modell des Bauteils abgeglichen. Nach erfolgreicher Lageerkennung bietet die Steuersoftware die Möglichkeit, bestimmte Bereiche innerhalb des Bauteils gezielt auszuwerten. Wie in Abbildung 8-1(b) gezeigt, kann hierdurch beispielsweise automatisch die Anzahl stark fluoreszierender Bereiche innerhalb der Klebenut eines Elektronikgehäuses automatisch bestimmt werden.

Die auf Grund der beschriebenen Softwarefunktionen bekannte Lage und Geometrie des Bauteils innerhalb der Probenkammer kann zukünftig auch zur Korrektur des Einflusses des Abstands und der Neigung der Probenoberfläche relativ zum Detektor auf das detektierte Fluoreszenzsignal verwendet werden. Zur automatischen Bestimmung dieser Parameter für beliebige Bauteile wird zum Zeitpunkt der Einreichung der vorliegenden Arbeit ein Messsystem mit einer 3D Kamera ausgerüstet.

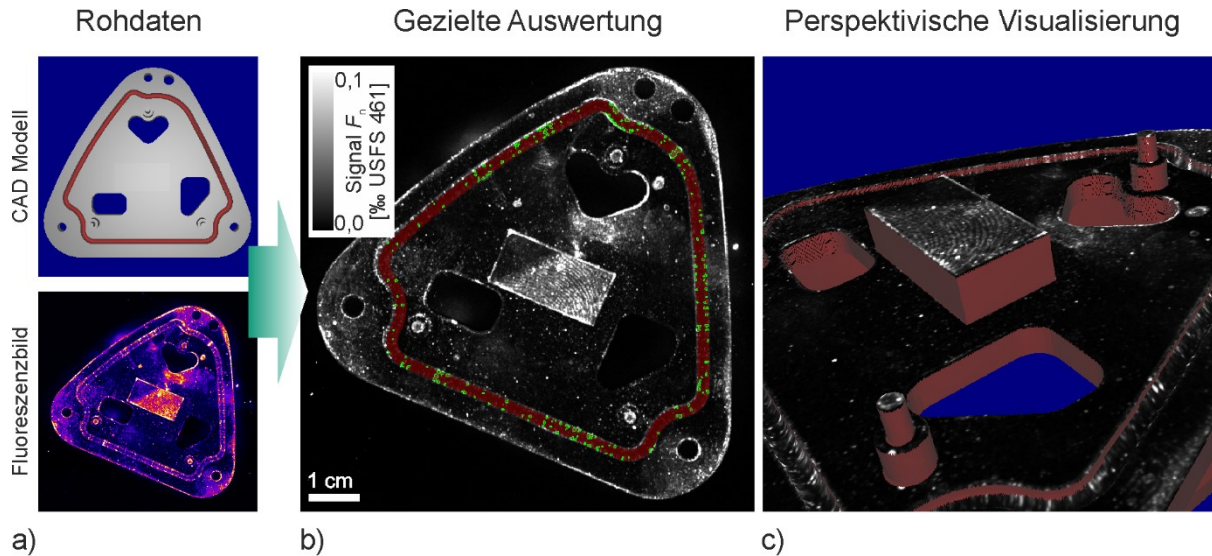


Abbildung 8-1: Zur gezielten Auswertung einzelner Bereiche wurde die Software zur Ansteuerung des Messsystems so weiterentwickelt, dass die aufgezeichneten Fluoreszenzinformationen auf das CAD Modell des Bauteils projiziert werden können. Dargestellt ist beispielhaft die Auswertung stark fluoreszierender Bereiche innerhalb der Klebenut eines Elektronikgehäuses (b) sowie die Visualisierung der Verunreinigungen auf dem 3D Modell des Gehäuses (c).

Eine wesentliche Einschränkung der entwickelten Fluoreszenz-Laserscanner ist, dass diese stets nur eine Seite der Bauteile erfassen. Zur Analyse der kompletten Oberfläche sind aufwändige Handlinglösungen erforderlich. Die Installation eines Handlingsystems ist jedoch gerade bei hohen Taktraten und großer Bauteilvielfalt oft teuer. Aus diesem Grund wird innerhalb eines bereits während der vorliegenden Arbeit bei Fraunhofer IPM gestarteten Projekts an der Entwicklung eines Messsystems zur Fluoreszenzanalyse von Bauteilen im freien Fall gearbeitet. Der zum Zeitpunkt der Einreichung aufgebaute Prototyp eines solchen Analysesystems sowie erste Messergebnisse sind in Abbildung 8-2 dargestellt.

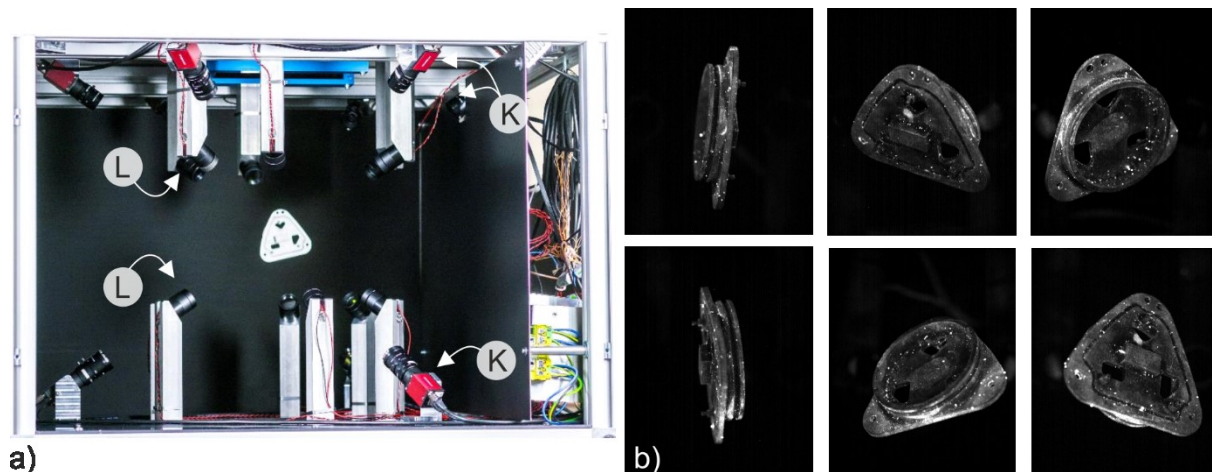


Abbildung 8-2: Innerhalb eines Nachfolgeprojekts aufgebautes Messsystem zur Fluoreszenzanalyse von Bauteilen im freien Fall. Dargestellt sind die Optikeinheit (a) sowie die aus verschiedenen Perspektiven aufgezeichneten Fluoreszenzbilder eines verunreinigten Bauteils im freien Fall (b). Die Optikeinheit besteht im Wesentlichen aus insgesamt 12 LED-Modulen (L) zur Beleuchtung der Proben sowie insgesamt 9 Kameras (K) zur Lageerkennung des Bauteils sowie zur Aufnahme von Fluoreszenzbildern aus verschiedenen Perspektiven.

Weitere Arbeiten zielen darauf ab, die Orientierung bekannter Bauteile zum Zeitpunkt der Fluoreszenzaufnahme automatisch zu erkennen. Ein parallel zum in Abbildung 8-2 gezeigten Messsystem bei Fraunhofer IPM entwickeltes Analysesystem hat zum Ziel, eine 3D-Maßhaltigkeitsprüfung sowie eine 2D-Texturanalyse zu ermöglichen. Diese Informationen können zukünftig dazu genutzt werden, die innerhalb der vorliegenden Arbeit identifizierten Einflussfaktoren auf das Fluoreszenzsignal dünner Schichten automatisch zu korrigieren.

9 Zusammenfassung

Aus dem Bereich der Biologie ist bekannt, dass die Fluoreszenzmikroskopie zur Detektion von dünnen Schichten bis hin zu einzelnen Molekülen geeignet ist. Trotzdem existiert kein Analysesystem, welches eine messmittelfähige Charakterisierung von Schichten auf Oberflächen von Industrieteilen mittels Fluoreszenzmessung erlaubt. Ziel dieser Arbeit war die Erforschung sowie Entwicklung einer neuen Sensortechnologie zur quantitativen bildgebenden Analyse dünner Schmierstoffschichten auf Metallbauteilen.

Die in der vorliegenden Arbeit erreichten Ergebnisse lassen sich im Wesentlichen in drei Themenbereiche einteilen. Der erste Teil der Arbeit beschreibt die Entwicklung einer neuen Sensortechnologie zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse für die quantitative Messung der Dicke funktionaler Beschichtungen auf industriellen Oberflächen. Das zweite Themengebiet umfasst die Entwicklung, Anwendung und Bewertung neuer Methoden zur Charakterisierung sowie zur Kalibrierung bildgebender Fluoreszenzsensoren. Das dritte Themengebiet beschreibt die Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Fluoreszenzemission dünner Schichten.

Die entwickelte Fluoreszenz-Laserscanner-Technologie erlaubt die Aufzeichnung von Fluoreszenzbildern der Oberfläche dreidimensionaler Bauteile. Innerhalb der Arbeit wurde sowohl ein 2D Laserscanner zur Anwendung als Laborsystem als auch ein 1D Inline-System entwickelt. Beide Systeme nutzen einen Diodenlaser bei 405 nm Wellenlänge zur Fluoreszenzanregung sowie ein Photomultiplier zur Detektion der Fluoreszenzemission im Wellenlängenbereich von 420 nm bis 510 nm.

Typische Ölbelegungen bei der Umformung von Blechen im Karosseriebau liegen im Bereich 0,5 bis 2 g/m². Durch Anwendung der entwickelten Kalibriermethoden konnte für das Laborsystem eine Nachweisgrenze besser 0,05 g/m² für ein in Automobilpresswerken übliches Umformöl bei einem Sichtfeld von 25 x 25 cm² und einer lateralen Auflösung von besser 400 µm nachgewiesen werden. Durch die Möglichkeit zur Installation der entwickelten Optikeinheit auf unterschiedlichen Probenkammern können Sichtfelder von bis zu 1 x 1 m² realisiert werden. Bei Auftragsmessungen für Industriekunden wurde neben der guten Nachweisgrenze ein weiterer signifikanter Vorteil der entwickelten bildgebenden Sensortechnologie gegenüber den nach dem Stand der Technik verfügbaren Punktsensoren zur industriellen Fluoreszenzmesstechnik deutlich: Bei vorhandenem Prozesswissen kann anhand der in den Bildern zu erkennenden Verteilung der Verunreinigung oft auf deren Ursache geschlossen werden. So wurden bei Messkampagnen für verschiedene Industriekunden unzählige Fingerabdrücke auf bereits gereinigten Bauteilen festgestellt. Auch konnte beispielsweise auf Grund der Richtung von Ablaufspuren, also der Orientierung der Probe beim Trocknen, auf einen für eine Restverunreinigung verantwortlichen Prozessschritt geschlossen werden.

Der Inline-Laserscanner erlaubt die Analyse der Ölverteilung auf Blechbahnen mit einer Breite von 2,2 m bei einem Bauraum von lediglich 1,52 m ober- bzw. unterhalb des Blechs. Durch die erreichte Zeilenrate von 400 Linien pro Sekunde beträgt bei einem Vorschub der Blechbahn von

2 m/s der Abstand der abgerasterten Linien auf der Blechbahn 5 mm. Ein während der Arbeit aufgebautes Messsystem zur Inline-Ölschichtdickenmessung wurde durch einen Projektpartner in eine Anlage zur orts aufgelösten Sprühbeölung integriert. Erst durch die mit der entwickelten Sensortechnologie erreichbare Ortsauflösung bei gleichzeitig hoher Messgeschwindigkeit konnte der Projektpartner auf diese Weise ein neuartiges Gesamtsystem zum geregelten Ölauftrag unter Berücksichtigung der Vorbeölung eines Blechs aufbauen.

Der große Bedarf an der neu entwickelten Sensortechnologie zeigt sich auch daran, dass bereits während der Arbeit mehrere Laborsysteme an Industriekunden ausgeliefert wurden. Zum Zeitpunkt der Einreichung der vorliegenden Arbeit wird ein Inline-Fluoreszenz-Laserscanner zur Ölschichtdickenmessung in einer Pressenstraße eines international tätigen Automobilkonzerns installiert.

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden sechs verschiedene Methoden zur Kalibrierung von Fluoreszenzsensoren implementiert und charakterisiert. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich besonders die Analyse des Oberflächenkohlenstoffs mittels eines Mehrphasen-Kohlenstoffanalysators sowie das Aufdrucken dünner Schmierstoffschichten zur Untersuchung der Nachweisgrenze von Fluoreszenzsensoren in Laborumgebungen eignen. Für die Kalibrierung mittels fluoreszierender Schichten bis zu $0,2 \text{ g/m}^2$ stellt die gravimetrische Charakterisierung der Referenzproben mittels einer Feinwaage die einfachste rückführbare Kalibriermethode dar.

Um die Anforderung einer sauberen Laborumgebung während der Durchführung der Kalibrierung zu überwinden, wurden innerhalb der Arbeit zwei neuartige Methoden zur Kalibrierung von Fluoreszenzsensoren vorgestellt. Als erste Möglichkeit konnte die Nutzung eines zuvor kalibrierten Infrarot-Absorptionssensors zur automatischen Kalibrierung von Fluoreszenzsensoren gezeigt werden. Während die als Referenz vorgeschlagene IR-Sensortechnologie prinzipbedingt keine vollflächige Messung im Produktionstakt erlaubt, konnte für die untersuchten Ölsorten sowie Stahloberflächen gezeigt werden, dass die Messergebnisse des IR-Sensors signifikant weniger von der Schmierstoffsorte sowie der Oberfläche unter der Schmierstoffschicht abhängen als die mit dem Fluoreszenz-Laserscanner aufgezeichneten Signale. Erst die Kombination beider Messprinzipien ermöglicht somit erstmalig den Ausgleich der Nachteile beider Sensortechnologien und somit die robuste quantitative vollflächige Inline-Messung von z. B. Schmiermittelschichten auf Blechen.

Als zweite Möglichkeit zur Kalibrierung von Fluoreszenzsensoren außerhalb sauberer Laborumgebungen wurde erstmalig der Transfer von Kalibrierdaten zwischen verschiedenen optischen Aufbauten mittels eines Feststoff-Fluoreszenzstandards gezeigt. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen einen Fehler von weniger als 15 % bei der Übertragung von Kalibrierdaten von einem Fluoreszenzspektrometer auf den in der vorliegenden Arbeit entwickelten 2D Fluoreszenz-Laserscanner. Zur Aufnahme unverfälschter Fluoreszenzspektren wird im Allgemeinen die Verdünnung des zu analysierenden Mediums bis zum Erreichen einer Absorbanz von 0,1 empfohlen. Als Alternative zur Verwendung gesundheitsschädlicher Lösemittel und somit zur einfacheren Probenpräparation wurde eine spezielle Dünnschichtküvette entwickelt. Durch Verwendung geeigneter Distanzfolien konnten mit der Küvette Ölschichten im Bereich von unter $20 \text{ }\mu\text{m}$ präpariert werden.

Es ist bekannt, dass auf Grund sogenannter innerer Filtereffekte die Absorptionseigenschaften des fluoreszierenden Mediums die Form des emittierten Fluoreszenzspektrums beeinflussen. Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurde erstmals die spektrale Verteilung der Fluoreszenzemission

unterschiedlich dicker Schichten bei verschiedenen Anregungswellenlängen unter Berücksichtigung dieser inneren Filtereffekte berechnet. Zusätzlich wurden die berechneten Fluoreszenzspektren mit experimentellen Ergebnissen abgeglichen. Diese Validierung der Berechnungen wurde erst durch die Verfügbarkeit der entwickelten Dünnschichtküvette zur Analyse definierter Schichtdicken im Bereich von 20 μm bis 500 μm im Fluoreszenzspektrometer ermöglicht.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde eine neue Methode zur Bestimmung der Dicke fluoreszierender Schichten durch Auswertung der Form des Fluoreszenzspektrums vorgestellt. Das Ergebnis der Schichtdickenmessung mittels der vorgeschlagenen neuen Methode ist unabhängig von der Lichtleistung der eingesetzten Beleuchtung. Somit eignet sich die vorgestellte Methode besonders für Anwendungen mit prinzipbedingt schwankenden Lichtquellen, wie z. B. bei fasergekoppelten Systemen oder inhomogener Beleuchtung.

Bereits in vorhergehenden Arbeiten anderer Autoren wird ein Einfluss des Untergrundmaterials auf das pro Schichtdicke emittierte Fluoreszenzsignal beschrieben. Auch wurde bereits eine Abweichung zwischen den von Tropfen bzw. Schichten emittierten Fluoreszenzsignalen beobachtet. In der vorliegenden Arbeit wurden die Ursachen dieser Effekte erstmals systematisch untersucht. Neben experimentellen Arbeiten wurden umfangreiche Simulationen zur Lichtausbreitung innerhalb fluoreszierender Schichten durchgeführt. Ziel dieser Arbeiten war die Identifikation wesentlicher Einflussfaktoren auf die Fluoreszenzemission dünner Schichten. Während die meisten Fluoreszenzmesssysteme lediglich Absorptions- und Quanteneffizienz-Eigenschaften der zu analysierenden Schicht für eine quantitative Schichtdickenmessung berücksichtigen, zeigen die neu gewonnen Ergebnisse, dass die Kenntnis von mindestens drei zusätzlichen Parametern für eine Quantifizierung erforderlich ist.

Die erste Voraussetzung für eine quantitative Interpretation von Fluoreszenzsignalen ist die Kenntnis über den Reflexionsgrad sowie die Textur des Substratmaterials unterhalb der Schicht. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen beim Vergleich von auf absorbierenden bzw. reflektierenden Oberflächen aufgetragenen Schichten eine Variation des pro Schichtdicke detektierten Fluoreszenzsignals um einen Faktor 4,5 für plane fluoreszierende Schichten bzw. einen Faktor 5 für flache fluoreszierende Tropfen mit einem Kontaktwinkel von 18° . Der zweite zur quantitativen Interpretation von Fluoreszenzsignalen benötigte Parameter ist die Neigung der fluoreszierenden Schichten zum Beleuchtungs- bzw. Beobachtungswinkel. Die Ergebnisse der Fluoreszenzanalyse von mit Öltropfen beschichteten Aluminiumproben zeigen beim Vergleich der Signale bei einer Neigung der Probe von 0° bzw. von 45° einen Anstieg des detektierten Fluoreszenzsignals um mindestens einen Faktor vier. Als dritter wesentlicher Parameter wurde erstmals der Einfluss des Kontaktwinkels, also der Form der Öltropfen, auf das Fluoreszenzsignal untersucht.

Durch Auswertung spektraler Eigenschaften der zu detektierenden Stoffe konnte gezeigt werden, dass die Nachweisgrenze von Fluoreszenzsensoren durch eine geschickte Wahl der eingesetzten Anregungswellenlänge deutlich verbessert werden kann. Messungen im Spektrometer zeigen einen Anstieg der Fluoreszenzemission pro Schichtdicke um über Faktor 300 bei einer Fluoreszenzanregung bei 266 nm gegenüber einer Anregung bei 405 nm für ein im Karosseriebau verbreitetes Korrosionsschutzöl. Durch den Aufbau eines Fluoreszenz-Laserscanners mit einer Anregungswellenlänge von 266 nm konnte dieser signifikante Signalanstieg auch für bildgebende Systeme praktisch nachgewiesen werden.

Zusammenfassend gilt, dass erst die innerhalb der Arbeit gewonnenen Erkenntnisse die korrekte Interpretation von Fluoreszenzbildern dünner Schichten auf dreidimensionalen industriellen Bauteilen erlauben. Die erarbeiteten Ergebnisse stellen somit einen signifikanten Beitrag zur Weiterentwicklung der verfügbaren Sensorik zur Qualitätssicherung im Bereich der Metallverarbeitung dar.

EIGENE VERÖFFENTLICHUNGEN

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Artikel in wissenschaftlichen Fachzeitschriften

P. Holz, C. Pönisch, A. Brandenburg, "Quantitative Measurement of Fluorescent Layers with Respect to Spatial Thickness Variations and Substrate Properties", Applied Spectroscopy Vol. 74 (2020), Nr. 4, S. 439-451. <https://doi.org/10.1177/0003702819885932>

P. Holz, A. Brandenburg, "Calibration of systems for quantitative fluorescence analysis of thin layers", Optics Express Vol. 27, Nr. 24, pp. 34559-34581 (2019). <https://doi.org/10.1364/OE.27.034559>

Beiträge in Tagungsbänden zu Konferenzen

P. Holz, A. Brandenburg, "Fluorescence laser scanner for in-line inspection of functional coatings in metal processing industries", Proc. SPIE 11056, Optical Measurement Systems for Industrial Inspection XI, 110561X (21. Juni 2019). <https://doi.org/10.1117/12.2524946>

P. Holz, C. Lutz, A. Brandenburg, „Optical scanner system for high resolution measurement of lubricant distributions on metal strips based on laser induced fluorescence,“, Proc. SPIE 10329, Optical Measurement Systems for Industrial Inspection X, 103292A (26. Juni 2017). <https://doi.org/10.1117/12.2269386>

Patent

P. Holz, „Schichtdickenmessung durch Auswertung des Spektrums der Fluoreszenzemission“, Zum Zeitpunkt der Einreichung der vorliegenden Arbeit befindet sich die Patentanmeldung in der Prüfung durch das Europäische Patentamt.

Beiträge auf wissenschaftlichen Konferenzen ohne Tagungsband

P. Holz, B. Hauer, A. Brandenburg et al., "A universal platform for nucleic acid based point-of-care diagnostics, " Dreiländertagung der Schweizer, Österreichischen und deutschen Gesellschaften für Biomedizinische Technik, Basel, 4.-6.10.2016.

P. Holz, A. Brandenburg et al., „Verifizierung der Echtheit von Dokumenten und Tickets durch orts-aufgelöste Auswertung der Fluoreszenzabklingzeit von Markerpigmenten,“ 3. BMBF-Innovationsforum Zivile Sicherheit, Berlin, 12.-13.04.2016. https://www.sifo.de/files/Poster_2_SecureStamp_IF16.pdf

P. Holz, A. Brandenburg, M. Kemmler, "Real-time fluorescence imaging analysis for inline quality control", 3rd European Conference on Process Analytics and Control Technology (EuroPACT), Barcelona, 6.-9.05.2014.

Sonstige Veröffentlichungen

Auszeichnungen

Auszeichnung mit dem „Award zur Blechexpo“⁶ 2017 in der Kategorie „Prozesskontrolle und Qualitätssicherung“ für den „F-Scanner zur bildgebenden Beölungsmessung“. Ausgezeichnet wurde das Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM gemeinsam mit der Firma Raziol Zibulla & Sohn GmbH. Das prämierte Gesamtsystem wird in Abschnitt 4.2.3 der vorliegenden Arbeit beschrieben.

Abschlussberichte

Schlussbericht zum durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie BMWi innerhalb des zentralen Innovationsprogramm Mittelstand ZIM geförderten Verbundprojekts „Entwicklung eines orts aufgelösten und quantitativ geregelten Beölungssystems für Umformbleche“. Projektlaufzeit: 01.10.2016 bis 31.12.2018

Schlussbericht zum durch die Fraunhofer-Gesellschaft finanzierten Projekt „Quantitative, bildgebende Detektion von Verunreinigungen auf Bauteilen in der Produktion (CleanSense)“. Projektlaufzeit: 01.01.2015 bis 31.12.2016

Schlussbericht zum Teilvorhaben „Orts aufgelöste Detektion der Pigmentabklingzeit“ innerhalb des durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF geförderten Verbundprojekts „Schutz bedruckter Medien vor Fälschung durch intelligente, integrierte Druck-, Verschlüsselungs- und Sensortechnologie (SecureStamp)“. Projektlaufzeit: 01.01.2015 bis 31.03.2017
<https://doi.org/10.2314/GBV:1010815695>

Schlussbericht zum Teilvorhaben „Erarbeitung eines Demonstrators des Real-Time-On-Chip PCR Cyclers“ innerhalb des durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF geförderten Verbundprojekts „Universelle Plattform für Nukleinsäurebasierte in vitro Diagnostik (UniSond)“. Projektlaufzeit: 01.08.2011 bis 30.06.2015
<https://doi.org/10.2314/GBV:866033831>

⁶ Der „Award zur Blechexpo“ ist ein Innovationspreis der Fachzeitschriften Blechnet und MM MaschinenMarkt. Er wird im Rahmen der Fachmesse Blechexpo verliehen. Die Jury besteht aus Fachredakteuren beider Magazine. Sie vergibt den Preis in sechs verschiedenen Kategorien.

Artikel in Fachmagazinen

P. Holz, A. Brandenburg, „Ortsaufgelöste Messung filmischer Verunreinigungen,“ Journal für Oberflächentechnik JOT 58 (2018), Nr.10, S.46-49. <https://doi.org/10.1007/s35144-018-0314-4>

P. Holz, A. Brandenburg, „Kleinste Verunreinigungen werden sichtbar: Inline-Fluoreszenz-Messsystem für die Oberflächeninspektion,“ Qualität und Zuverlässigkeit QZ 61 (2016), Nr.1, S.48-49

P. Holz, H. Kock, E. Sternberger-Rützel, „Serie: Sauberkeit und Reinigung in der Produktion – Teil 3: Sauberkeitsprüfung von Maschinen und Anlagen - Equipment und Verfahren,“ TechnoPharm 4 (2014), Nr. 5, S.241–251.

BETREUTE BACHELOR- UND MASTERARBEITEN

Ramona Schuler,

„Optimierung und Charakterisierung eines auf DNA-Analyse basierenden Diagnosesystems“
Bachelorarbeit an der Fakultät Mechanical & Medical Engineering der Hochschule Furtwangen,
abgegeben 28.02.2014

Irina Graf,

„Aufbau und Optimierung eines mobilen Diagnosesystems zum Nachweis von Erregerkonzentrationen mittels PCR und laserinduzierter Fluoreszenz“
Masterarbeit an der Fakultät Maschinenbau der Hochschule Ravensburg-Weingarten,
abgegeben 02.10.2014

Simon Karsten Krause,

„Entwicklung eines Laserscanner basierten Messsystems zur bildgebenden und quantitativen Fluoreszenzanalyse“
Masterarbeit an der Fakultät für Maschinenbau der Technische Universität Ilmenau,
abgegeben 13.03.2015

Roman Medvedev,

“Development and characterization of a system for two-photon absorption by IR-excitation and subsequent measurement of luminescence lifetime of rare earth oxide pigments by lifetime imaging analysis”
Masterarbeit an der Fakultät Optik und Mechatronik der Hochschule Aalen,
abgegeben 31.08.2015

Andreas Falk ,

„Charakterisierung eines Laserscanners zur orts aufgelösten Fluoreszenzanalyse“
Masterarbeit an der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie KIT, abgegeben 30.09.2015

Kathrin Kambeck,

„Vergleich und Bewertung zweier Methoden zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute im Hinblick auf die quantitative Fluoreszenzmessung von Verunreinigungen auf Oberflächen“
Bachelorarbeit im Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, abgegeben 11.08.2016

Thanh Mai Pham,

„Bestimmung dünner Schichtdicken von Ölen zur Kalibration eines Fluoreszenz-Laserscanners“
Bachelorarbeit an der Fakultät Industrial Technologies der Hochschule Furtwangen,
abgegeben 28.02.2017

Christoph Pönisch,

„Quantitative Charakterisierung von dünnen organischen Beschichtungen mit Hilfe der laser-induzierten Fluoreszenz“

Masterarbeit an der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie der Technische Universität Bergakademie Freiberg, abgegeben 31.05.2018

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. J. Möller und J. Nassar. *Metallbearbeitung*. in *Schmierstoffe im Betrieb* (Springer Berlin Heidelberg, 2002), S. 545–640. https://doi.org/10.1007/978-3-642-56379-9_7
- [2] A. R. Saunders. *The metalworking lubricants market: Recent and future trends*. Ind. Lubr. Tribol. **42**(4), 3–10 (1990). <https://doi.org/10.1108/eb053403>
- [3] F. Zöller. *Erarbeitung von Grundlagen zur Abbildung des tribologischen Systems in der Umformsimulation*. (Dissertation), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2016).
- [4] S. J. Maier. *Inline-Qualitätsprüfung im Presswerk durch intelligente Nachfolgewerkzeuge*. (Dissertation), Technische Universität München (2018).
- [5] S. Purr, K. Moelzl, J. Meinhardt, und M. Merklein. *Das Presswerk 4.0 – Data Mining zur Vermeidung von Qualitätsproblemen bei der Herstellung von Karosseriebauteilen*. in *Prozesstechnik in der Blechverarbeitung - Interaktion Maschine | Werkzeug* (Europäische Forschungsgesellschaft für Blechverarbeitung (Hg.), 2016), S. 149–162.
- [6] S. Purr, J. Meinhardt, A. Lipp, A. Werner, M. Ostermair, und B. Glück. *Stamping Plant 4.0 – Basics for the Application of Data Mining Methods in Manufacturing Car Body Parts*. Key Eng. Mater. **639**, 21–30 (2015). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.639.21>
- [7] W. Bilstein, W. Enderle, G. Moreas, D. Oppermann, T. Routschek, und F. Van De Velde. *Two systems for on-line oil film and surface roughness measurement for strip steel production*. Rev. Métallurgie **104**(7–8), 348–353 (2007). <https://doi.org/10.1051/metal:2007111>
- [8] I. Matthias, B. Aha, und R. Zimmermann. *EMG – Online-Qualitätssicherung für den Abpressprozess: Festigkeit, Rauheit und Ölaufgabe in Kombination*. in *Prozesstechnik in der Blechverarbeitung - Interaktion Maschine | Werkzeug* (Europäische Forschungsgesellschaft für Blechverarbeitung, 2016), S. 105–125.
- [9] *DIN-Fachbericht 28: Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungen: Prüfung von Oberflächen auf visuell nicht feststellbare Verunreinigungen vor dem Beschichten*, 2. Aufl. (Beuth, 2002).
- [10] D. Meyer, W.-D. Schulz, und J. Sommer. *Einfluß von Oberflächenverunreinigung auf Phosphatierung und Lackierung*. metalloberfläche **49**(12), 920–925 (1995).
- [11] M. Bilz und K. Zdelar. *Markt- und Trendanalyse in der industriellen Teilereinigung* (Fraunhofer-Allianz Reinigungstechnik, 2012).
- [12] M. Rochowicz. *Neue Anforderungen an die filmische Sauberkeit*. JOT J. für Oberflächentechnik **56**(3), 52–55 (2016). <https://doi.org/10.1007/s35144-016-0028-4>
- [13] P. Doraciak, A. Bünting, und T. Lampke. *Surface inspection of joint areas by means of laser-induced breakdown spectroscopy*. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. **480**(1), 012006 (2019). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/480/1/012006>
- [14] M. Geiger, C. Kägeler, und M. Schmidt. *High-power laser welding of contaminated steel sheets*. Prod. Eng. **2**(3), 235–240 (2008). <https://doi.org/10.1007/s11740-008-0109-1>
- [15] U. Stieglitz und W.-D. Schulz. *Feuerverzinken: Einfluss des Entfettens auf das Beizen*. metalloberfläche **47**(12), 1–7 (1993).
- [16] J. Triebert, A. Schütz, und D. Schumann. *Fett weg! – Vermeiden von Beschichtungsfehlern*. metalloberfläche **62**(10), 29–31 (2008).

- [17] H. Clémençon. *ABC der Schmierung* (Castrol (Switzerland) AG, 2009).
- [18] U. J. Möller und J. Nassar. *Aufbau von Schmierstoffen*. in *Schmierstoffe im Betrieb* (Springer Berlin Heidelberg, 2002), S. 67–115. https://doi.org/10.1007/978-3-642-56379-9_2
- [19] G. W. Stachowiak und A. W. Batchelor. *Engineering Tribology* (Elsevier, 2014). <https://doi.org/10.1016/C2011-0-07515-4>
- [20] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer US, 2006). <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
- [21] W. E. Moerner. *New directions in single-molecule imaging and analysis*. Proc. Natl. Acad. Sci. **104**(31), 12596–12602 (2007). <https://doi.org/10.1073/pnas.0610081104>
- [22] S. Weiss. *Fluorescence Spectroscopy of Single Biomolecules*. Science **283**(5408), 1676–1683 (1999). <https://doi.org/10.1126/science.283.5408.1676>
- [23] U. Rolf. *Technologietransferpreis: IHK zeichnet Forscher aus Clausthal und Braunschweig aus*. abgerufen 29. September 2019, von <https://www.innovations-report.de/html/berichte/verfahrenstechnologie/bericht-5913.html>.
- [24] D. Schulz. *Filmische Verunreinigungen zuverlässig detektieren*. JOT J. für Oberflächentechnik **58**(1), 30–31 (2018). <https://doi.org/10.1007/s35144-017-0391-9>
- [25] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, und U. Resch-Genger. *Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples*. Nat. Protoc. **8**(8), 1535–50 (2013). <https://doi.org/10.1038/nprot.2013.087>
- [26] B. Fanget, O. Devos, und M. Draye. *Correction of Inner Filter Effect in Mirror Coating Cells for Trace Level Fluorescence Measurements*. Anal. Chem. **75**(11), 2790–2795 (2003). <https://doi.org/10.1021/ac0262255>
- [27] E. Le Moal, E. Fort, S. Lévêque-Fort, A. Janin, H. Murata, F. P. Cordelières, M.-P. Fontaine-Aupart, und C. Ricolleau. *Mirror slides for high-sensitivity cell and tissue fluorescence imaging*. J. Biomed. Opt. **12**(2), 024030 (2007). <https://doi.org/10.1117/1.2722730>
- [28] M. Oberhausen. *Der Einsatz laserinduzierter Fluoreszenzmessungen zur Detektion geringster organischer Belegungen auf Oberflächen*. (Dissertation), Universität des Saarlandes (2007).
- [29] J. Trockel. *Bestimmung dünner Ölschichten auf Stahloberflächen mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie*. (Dissertation), Universität Duisburg-Essen (2010).
- [30] E. Dietrich und A. Schulze. *Eignungsnachweis von Prüfprozessen: Prüfmittelfähigkeit und Messunsicherheit im aktuellen Normenumfeld*, 5. Aufl. (Hanser, 2017).
- [31] C. H. Hidrovo und D. P. Hart. *Emission reabsorption laser induced fluorescence (ERLIF) film thickness measurement*. Meas. Sci. Technol. **12**(4), 467–477 (2001). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/4/310>
- [32] A. C. Jones, M. Millington, J. Muhl, J. M. De Freitas, J. S. Barton, und G. Gregory. *Calibration of an optical fluorescence method for film thickness measurement*. Meas. Sci. Technol. **12**(5), N23–N27 (2001). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/5/401>
- [33] A. Earp, C. E. Hanson, P. J. Ralph, V. E. Brando, S. Allen, M. Baird, L. Clementson, P. Daniel, A. G. Dekker, P. R. C. S. Fearn, J. Parslow, P. G. Strutton, P. A. Thompson, M. Underwood, S. Weeks, und M. A. Doblin. *Review of fluorescent standards for calibration of in situ fluorimeters: Recommendations applied in coastal and ocean observing programs*. Opt. Express **19**(27), 26768 (2011). <https://doi.org/10.1364/OE.19.026768>
- [34] B. Valeur. *Molecular Fluorescence* (Wiley, 2001). <https://doi.org/10.1002/3527600248>
- [35] A. Jabłoński. *Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren*. Zeitschrift für Phys. **94**(1–2), 38–46 (1935). <https://doi.org/10.1007/BF01330795>

- [36] G. G. Stokes. *On the change of refrangibility of light*. Philos. Trans. R. Soc. London **142**(June 1848), 463–562 (1852). <https://doi.org/10.1098/rstl.1852.0022>
- [37] I. B. Berlman. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2nd Aufl. (Elsevier, 1971). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-092656-5.X5001-1>
- [38] M. Kasha. *Characterization of electronic transitions in complex molecules*. Discuss. Faraday Soc. **9**(c), 14 (1950). <https://doi.org/10.1039/df9500900014>
- [39] J. W. Verhoeven. *Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996)*. Pure Appl. Chem. **68**(12), 2223–2286 (1996). <https://doi.org/10.1351/pac199668122223>
- [40] M. Hof und M. Radek. *Fluorescence course: Absorption, Excitation and Emission Spectra, Quantum Yield*. abgerufen 13. Januar 2020, von <https://hof-fluorescence-group.weebly.com/courses.html>.
- [41] A. Drechsler. *Hochaufgelöste optische Spektroskopie einzelner Terrylen-Moleküle bei kryogenen Temperaturen mit einem Parabolspiegelmikroskop*. (Dissertation), Universität Siegen (2002).
- [42] E. Hecht. *Optik*, 5. Aufl. (Oldenbourg Verlag, 2009).
- [43] J. C. Stover. *Optical Scattering: Measurements and Analysis, Third Edition*, Third Edit (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2012). <https://doi.org/10.1117/3.975276>
- [44] S. Schröder, A. Duparré, L. Coriand, A. Tünnermann, D. H. Penalver, und J. E. Harvey. *Modeling of light scattering in different regimes of surface roughness*. Opt. Express **19**(10), 9820 (2011). <https://doi.org/10.1364/OE.19.009820>
- [45] C. Monte, U. Resch-Genger, D. Pfeifer, D. R. Taubert, und J. Hollandt. *Linking fluorescence measurements to radiometric units*. Metrologia **43**(2), S89–S93 (2006). <https://doi.org/10.1088/0026-1394/43/2/S18>
- [46] U. Resch-Genger. *Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements I*, Springer Series on Fluorescence (Springer Berlin Heidelberg, 2008), 5. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-75207-3>
- [47] U. Resch-Genger. *Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements II*, Springer Series on Fluorescence (Springer Berlin Heidelberg, 2008), 6. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70571-0>
- [48] L. Beiser und R. B. Johnson. *Scanners*. in *Handbook of Optics, Vol 2*, 2nd Aufl. (McGraw-Hill, 1995), S. 19.1–19.57.
- [49] L. Beiser. *Design equations for a polygon laser scanner*. in (1991), S. 60–66. <https://doi.org/10.1117/12.28057>
- [50] J. E. Klein. *Geometrical Relationships Characterizing Polygonal Scan Wheels*. in *1985 International Lens Design Conference* (1986), S. 468. <https://doi.org/10.1117/12.949278>
- [51] Y. Li. *Laser beam scanning by rotary mirrors II Conic-section scan patterns*. Appl. Opt. **34**(28), 6417 (1995). <https://doi.org/10.1364/AO.34.006417>
- [52] *DIN 1319-2, Grundlagen der Messtechnik – Teil 2: Begriffe für Messmittel*. 13 (2005).
- [53] *DIN 1319-1, Grundlagen der Messtechnik - Teil 1: Grundbegriffe*. 35 (1995).
- [54] *DIN V ENV 13005: Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (engl. GUM)*. (1999).
- [55] B. Brinkmann. *Kapitel 2: Messung*. in *Internationales Wörterbuch der Metrologie: Grundlegende und allgemeine Begriffe und zugeordnete Benennungen (VIM)* (Beuth, 2012), 4, S. 76 S.

- [56] DIN ISO 5725-1: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen - Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe. (1997).
- [57] Schriftenreihe „Qualitätsmanagement in der Bosch-Gruppe“: Nr. 10 Fähigkeit von Mess- und Prüfprozessen, 5. Aufl. (Robert Bosch GmbH, 2010).
- [58] Produktblatt: Sita CleanoSpector (SITA Messtechnik GmbH, 2019).
- [59] Produktblatt: Sita FluoScan 3D (SITA Messtechnik GmbH, 2019).
- [60] J. Bublitz. Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzmessungen zur quantitativen Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe in mineralölbelasteten Wasserproben. (Dissertation), Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (1996).
- [61] Pressemeldung: EMG SOLID® IR und LIF: Zwei Systeme, eine DNA. abgerufen 1. Oktober 2019, von <https://www.emg-automation.com/details/emg-solidr-ir-und-lif-zwei-systeme-eine-dna/>.
- [62] J. Bublitz und H. Homann. Zeitintegrierende laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie – effiziente inline-Oberflächenanalyse. in ZVO Oberflächentage, Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik, 47 (ZVO, 2008), S. 247–254.
- [63] J. Bublitz. Online und inline Prozesskontrolle der Materialeigenschaften von Polymeren mittels zeitintegrierender Fluoreszenzspektroskopie. in 6. Kolloquium Arbeitskreis Prozessanalytik (GDCh-Arbeitskreis Prozessanalytik, 2010).
- [64] J. Bublitz. Fluorescence spectroscopy: A powerful method for surface analysis. Photonics Spectra **49**(12), 44–46 (2015).
- [65] J. Bublitz, K. Gottfriedt, N. Graf, und W. Schade. Vorrichtung zur Bestimmung von Verunreinigungen. Patentnummer DE19507119C2 (1995).
- [66] J. Bublitz, M. Dickenhausen, M. Grätz, S. Todt, und W. Schade. Fiber-optic laser-induced fluorescence probe for the detection of environmental pollutants. Appl. Opt. **34**(18), 3223 (1995). <https://doi.org/10.1364/AO.34.003223>
- [67] J. Bublitz, A. Knaack, M. Dickenhausen, M. Grätz, W. Schade, T. Baumgartl, und R. Horn. Fiber Optic LIF-Sensors for the Trace Analysis of Environmental Pollutants in Water and in the Soil. EARSel Adv. Remote Sens. **3** 3(3), 179–187 (1995).
- [68] Produktblatt: F-Camera (Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM, 2019).
- [69] P. Chabera, J. Kudláček, und M. Zoubek. Homepage TestTech, s.r.o: About us. abgerufen 5. Oktober 2019, von <http://www.techtest.eu/indexEN.html#about>.
- [70] Information brochure: Recognoil® 2W. (2019).
- [71] H. Inagaki, A. Saito, M. Murakai, und T. Konomi. Measurement of Oil Film Thickness Distribution on Piston Surface Using the Fluorescence Method. (Development of Measurement System). JSME Int. J. Ser. B **40**(3), 487–493 (1997). <https://doi.org/10.1299/jsmeb.40.487>
- [72] S. Wigger. Charakterisierung von Öl- und Kraftstoffschichten in der Kolbengruppe mittels laserinduzierter Fluoreszenz. (Dissertation), Universität Duisburg-Essen (2014).
- [73] T. Müller. Simultane Visualisierung von Öl- und Kraftstoffschichten in der Kolbengruppe eines direkteinspritzenden Ottomotors durch laserinduzierte Fluoreszenz. (Dissertation), Universität Duisburg-Essen (2019). <https://doi.org/10.17185/dupublico/48031>
- [74] B. Thirouard. Characterization and modeling of the fundamental aspects of oil transport in the piston ring pack of internal combustion engines. (Ph.D. Thesis), Massachusetts Institute of Technology (2001). <http://hdl.handle.net/1721.1/8890>

- [75] B. Thirouard und T. Tian. *Oil Transport in the Piston Ring Pack (Part I): Identification and Characterization of the Main Oil Transport Routes and Mechanisms*. in *SAE Technical Paper* (2003). <https://doi.org/10.4271/2003-01-1952>
- [76] M. Picard, H. Hidaka, T. Tian, T. Nishino, E. Arai, und M. Ohkubo. *Visualization of the Rotary Engine Oil Transport Mechanisms*. *SAE Int. J. Engines* **7**(3), 2014-01-1665 (2014). <https://doi.org/10.4271/2014-01-1665>
- [77] S. Wigger, H.-J. Füßer, D. Fuhrmann, C. Schulz, und S. A. Kaiser. *Quantitative two-dimensional measurement of oil-film thickness by laser-induced fluorescence in a piston-ring model experiment*. *Appl. Opt.* **55**(2), 269 (2016). <https://doi.org/10.1364/AO.55.000269>
- [78] A. M. Lefcourt, M. Wiederoder, N. (Tong) Liu, M. S. Kim, Y. M. Lo, und K. Chao. *Portable hyperspectral imaging system for monitoring the efficacy of sanitation procedures in produce processing plants*. in *2011 3rd Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing: Evolution in Remote Sensing (WHISPERS)* (IEEE, 2011), S. 1-4. <https://doi.org/10.1109/WHISPERS.2011.6080868>
- [79] M. Kemmler. *Entwicklung eines präzisen, schnellen und automatischen Biochip-Systems für patientennahe Sepsis-Diagnostik*. (Dissertation), Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (2010).
- [80] R. Reuter, H. Wang, R. Willkomm, K. D. Loquay, T. Hengstermann, und A. Braun. *A laser fluorosensor for maritime surveillance: Measurement of oil spills*. *EARSeL Adv. Remote Sens.* **3** 3(3), 152-169 (1995).
- [81] O. Trieschmann, T. Hunsänger, und U. B. Barjenbruch. *A multiple remote sensor system for the aerial surveillance of the north sea and baltic sea*. in *Fifth International Airborne Remote Sensing Conference* (2001).
- [82] T. Hengstermann und R. Reuter. *Lidar fluorosensing of mineral oil spills on the sea surface*. *Appl. Opt.* **29**(22), 3218-3227 (1990). <https://doi.org/10.1364/AO.29.003218>
- [83] C. Brunner, K. Hoffmann, T. Thiele, U. Schedler, H. Jehle, und U. Resch-Genger. *Novel calibration tools and validation concepts for microarray-based platforms used in molecular diagnostics and food safety control*. *Anal. Bioanal. Chem.* **407**(11), 3181-3191 (2015). <https://doi.org/10.1007/s00216-014-8450-z>
- [84] A. J. M. Vermorken, C. M. A. A. Goos, M. W. A. C. Hukkelhoven, und M. Coelen. *Aluminum-coated cell for fluorescence signal enhancement*. *Anal. Chem.* **55**(14), 2464-2466 (1983). <https://doi.org/10.1021/ac00264a070>
- [85] M. M. Puchalski, M. J. Morra, und R. von Wandruszka. *Assessment of inner filter effect corrections in fluorimetry*. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **340**(6), 341-344 (1991). <https://doi.org/10.1007/BF00321578>
- [86] M. C. Yappert und J. D. Ingle. *Correction of Polychromatic Luminescence Signals for Inner-Filter Effects*. *Appl. Spectrosc.* **43**(5), 759-767 (1989). <https://doi.org/10.1366/0003702894202120>
- [87] B. C. MacDonald, S. J. Lvin, und H. Patterson. *Correction of fluorescence inner filter effects and the partitioning of pyrene to dissolved organic carbon*. *Anal. Chim. Acta* **338**(1-2), 155-162 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00306-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00306-6)
- [88] I. Fujieda, M. Ohta, Y. Tsutsumi, und R. Matsumura. *A position sensitive detector based on red-shift in photoluminescence spectra*. in *Imaging Spectrometry XXII: Applications, Sensors, and Processing* (SPIE, 2018), S. 24. <https://doi.org/10.1117/12.2320057>

- [89] I. Fujieda, Y. Tsutsumi, M. Ohta, T. Kohmoto, und R. Matsumura. *Two-stage photoluminescence conversion for two-dimensional position sensing*. in *Imaging Spectrometry XXII: Applications, Sensors, and Processing* (SPIE, 2018), S. 25. <https://doi.org/10.1117/12.2320058>
- [90] J. Coppeta und C. Rogers. *Dual emission laser induced fluorescence for direct planar scalar behavior measurements*. *Exp. Fluids* **25**(1), 1–15 (1998). <https://doi.org/10.1007/s003480050202>
- [91] J. Sakakibara und R. J. Adrian. *Whole field measurement of temperature in water using two-color laser induced fluorescence*. *Exp. Fluids* **26**(1–2), 7–15 (1999). <https://doi.org/10.1007/s003480050260>
- [92] C. H. Hidrovo und D. P. Hart. *Dual Emission Laser Induced Fluorescence technique (DELIF) for oil film thickness and temperature measurement*. *Am. Soc. Mech. Eng. Fluids Eng. Div. FED* **253**, 1–8 (2000).
- [93] Labsphere Inc. *Datasheet Spectralon Diffuse Fluorescence Materials*. abgerufen 10. April 2017, von <http://labsphere.com/labsphere-products-solutions/materials-coatings-2/coatings-materials/fluorescence-materials/>.
- [94] *Photomultiplier tubes: Basics and Applications*, 3. Aufl. (Hamamatsu Photonics K.K., 2007).
- [95] Y. Ohno. *Radiometry and Photometry Review for Vision Optics*. in *Handbook Of Optics*, Vol. 3, M. Bass, Hrsg., 2nd Aufl. (2001), S. 14.1–14.14.
- [96] *DIN 5031-3: Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Teil 3: Größen, Formelzeichen und Einheiten der Lichttechnik*. (1982).
- [97] L. T. Sharpe, A. Stockman, W. Jagla, und H. Jägle. *A luminous efficiency function, $V^*(\lambda)$, for daylight adaptation*. *J. Vis.* **5**(11), 3 (2005). <https://doi.org/10.1167/5.11.3>
- [98] K. Hoffmann, M. Spieles, W. Bremser, und U. Resch-Genger. *Narrow-Band Emitting Solid Fluorescence Reference Standard with Certified Intensity Pattern*. *Anal. Chem.* **87**(14), 7204–7210 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02209>
- [99] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, und A. McNaught, Hrsg. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (IUPAC, 2009). <https://doi.org/10.1351/goldbook>
- [100] S. Kokoschka. *Script zur Vorlesung Grundlagen der Lichttechnik*. 204 (Universität Karlsruhe (TH), 2003).
- [101] H. Naumann und G. Schröder. *Kapitel 06: Strahlungsquellen; Empfaenger; Filter*. in *Bauelemente der Optik: Taschenbuch der technischen Optik* (Carl Hanser Verlag, 1992), S. 192–262.
- [102] J. Eichler und H. J. Eichler. *Ausbreitung von Lichtwellen*. in *Laser* (Springer Berlin Heidelberg, 2010), S. 231–263. https://doi.org/10.1007/978-3-642-10462-6_12
- [103] Y. Luzinova, B. Zdyrko, I. Luzinov, und B. Mizaikoff. *Detecting trace amounts of water in hydrocarbon matrices with infrared fiberoptic evanescent field sensors*. *Analyst* **137**(2), 333–341 (2012). <https://doi.org/10.1039/C1AN15521K>
- [104] M. T. Romero und N. Ferrer. *Determination of oil and grease by solid phase extraction and infrared spectroscopy*. *Anal. Chim. Acta* **395**(1–2), 77–84 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00326-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00326-8)
- [105] Leco Corporation. *Application Note: Surface Carbon on Steel Sheet and Rod Samples*. (2008).
- [106] U. Panne und I. Nehls. *Datasheet: Certified Reference Material BAM-K009* (Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, 2006).
- [107] *Zemax OpticStudio User Manual* (2018).

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der an der Photolumineszenz beteiligten Energieniveaus.	7
Abbildung 2-2: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von in Cyclohexan gelöstem Anthracen. Zusätzlich dargestellt ist ein stark vereinfachtes Jablonski-Diagramm.	9
Abbildung 2-3: Potentialdiagramm eines zweiatomigen Moleküls.	10
Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Ausbreitung des Anregungs- sowie des Fluoreszenzlichts innerhalb einer Schicht.	10
Abbildung 2-5: Strahlverlauf an der Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes.	11
Abbildung 2-6: Transmission an der Grenzfläche einer Schicht.	13
Abbildung 2-7: Modell zur Beschreibung der Ausbreitung von Anregungslicht sowie Fluoreszenzlicht innerhalb eines Mediums.	20
Abbildung 2-8: Aufbau eines Galvanometerscanners bestehend aus einem Schwingspiegel und einem Galvanometerantrieb.. . . .	21
Abbildung 2-9: Skizze eines Polygonscanners mit 8 Spiegelflächen.	22
Abbildung 2-10: Bemaßte Skizze eines regelmäßigen Polygons mit 8 Seiten.	22
Abbildung 3-1: Am Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM entwickeltes Kamerasystem zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse.	29
Abbildung 4-1: Prinzip des entwickelten Sensorkonzepts.	38
Abbildung 4-2: Während der Messung aufgezeichnetes Fluoreszenz- sowie Streulichtbild eines stark verunreinigten Frästeils.	38
Abbildung 4-3: Foto eines im Zuge der vorliegenden Arbeit aufgebauten Messsystems zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse industrieller Bauteile.	39
Abbildung 4-4: Analyse der Ölbelegung auf B-Säulen aus höherfestem Stahl.	40
Abbildung 4-5: CAD-Modell der Optikeinheit der finalen Version des Fluoreszenz Laserscanners.. . . .	40
Abbildung 4-6: Strahlengang innerhalb der Optikeinheit des entwickelten Fluoreszenz-Laserscanners.. . . .	41
Abbildung 4-7: Blockschaltbild zur Beschreibung der Ansteuerung des entwickelten Messsystems.	43
Abbildung 4-8: Screenshot der graphischen Benutzeroberfläche der Software zur Ansteuerung des entwickelten Messsystems.	44
Abbildung 4-9: Im Zuge der vorliegenden Arbeit durchgeführte bildgebende Analyse der Ölverteilung auf Blechen zur Herstellung von Automobilkarosserien.	44
Abbildung 4-10: Innerhalb der Arbeit analysierter Deckel eines Elektronikgehäuses.. . . .	45
Abbildung 4-11: Foto des 1D Fluoreszenz-Laserscanners bei Testmessungen am Fraunhofer IPM.	46

Abbildung 4-12: Bemaßte Zeichnung zur Installation des entwickelten Messsystems zur Analyse von Blechen mit einer Breite von 2,2 m.	47
Abbildung 4-13: CAD Skizzen der Optikeinheiten der innerhalb der Arbeit entwickelten Polygonscanner zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse.. . . .	49
Abbildung 4-14: Blockschaltbild zur Beschreibung der Ansteuerung der Inline-Version des entwickelten Messsystems.	49
Abbildung 4-15: Foto des Demonstrators einer geregelten Sprühbeölungsanlage.	50
Abbildung 4-16: Schematische Darstellung des durch den Projektpartner Raziol Zibulla & Sohn GmbH implementierten Systems zur geregelten Zusatzbeölung.	51
Abbildung 5-1: Fluoreszenzbild des verwendeten Fluoreszenzstandards.	53
Abbildung 5-2: Ergebnis der Bestimmung der Wiederholpräzision des entwickelten 2D Laserscanners zur bildgebenden Fluoreszenzanalyse.	54
Abbildung 5-3: Detektorsignal bei Variation des Fluoreszenzsignals über sechs Größenordnungen.	55
Abbildung 5-4: Detektorsignal bei den Verstärkereinstellungen 100 % und 12 %.. . . .	56
Abbildung 5-5: Spektrum des Leuchtdichtenormals LD W5AM sowie die spektrale Verteilung der Hellempfindlichkeitskurve $V(\lambda)$	57
Abbildung 5-6: Bezug des Detektorsignals auf die Leuchtdichte.	58
Abbildung 5-7: Auswertung des Zusammenhangs zwischen Leuchtdichte und der im Messsystem hinterlegten linearen Skala über mehrere Größenordnungen.	59
Abbildung 5-8: Zur Bestimmung der lateralen Auflösung verwendetes Testmuster.	60
Abbildung 5-9: Auswertung der lateralen Auflösung des entwickelten Messsystems.. . . .	62
Abbildung 5-10: Analyse der durch den Detektor erfassten Fläche.	63
Abbildung 5-11: Mikroskopbilder der Oberflächentextur der verwendeten Blechsorten.. . . .	64
Abbildung 5-12: Fluoreszenzaufnahmen von vier zur Kalibrierung verwendeten Proben.	65
Abbildung 5-13: Analyse des Sichtfeldes des 1D Fluoreszenz-Laserscanners.	66
Abbildung 5-14: Auswertung des Fluoreszenzsignals bei Betrachtung derselben Proben unter verschiedenen Scanwinkeln.	66
Abbildung 5-15: Vergleich des mit dem entwickelten Messsystem aufgezeichneten Fluoreszenzbilds mit dem auf Grund des Strahlprofils des Anregungslasers theoretisch zu erwartenden Fluoreszenzbild des Testmusters.	70
Abbildung 6-1: Fluoreszenzaufnahmen von Blechen, die mit verschiedenen Schichten des Umformöls KTL N 16 beschichtet wurden.. . . .	74
Abbildung 6-2: Ergebnis der Kalibrierung des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Fluoreszenz-Laserscanners für drei Ölsorten.	75
Abbildung 6-3: Ergebnisse der Analyse derselben Probe mit dem Fluoreszenz-Laserscanner sowie dem Sensor zur Messung der Infrarotabsorption.	77
Abbildung 6-4: Charakterisierung des IR-Sensors.. . . .	78
Abbildung 6-5: Kalibrierung des Fluoreszenz-Laserscanners für drei verschiedene Ölsorten, die auf EDT texturiertem Stahlblech aufgebracht wurden.	79
Abbildung 6-6: Kalibrierung des Fluoreszenz-Laserscanners für ein Walzöl auf einer Kupferprobe.. . . .	80

Abbildung 6-7: Kalibrierung des Fluoreszenz-Laserscanners für das Schmieröl BAM-K009 auf einer sandgestrahlten Aluminiumoberfläche.	82
Abbildung 6-8: Kalibrierung des Fluoreszenz-Laserscanners für das Schmieröl BAM-K009 in einer PMMA-Matrix.	85
Abbildung 6-9: Kalibrierung des Fluoreszenz-Laserscanners für das Schmieröl BAM-K009 auf einer sandgestrahlten sowie einer polierten Edelstahloberfläche.	86
Abbildung 6-10: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus des Spektrometers und des Fluoreszenz-Laserscanners.	87
Abbildung 6-11: Profilzeichnung und Skizze der innerhalb der vorliegenden Arbeit entwickelten Dünnschichtküvette.	89
Abbildung 6-12: Skizzen der Laboraufbauten zur Charakterisierung der Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzemission der Dünnschichtküvette sowie des Fluoreszenzstandards.	90
Abbildung 6-13: Ergebnis der Analyse des Fluoreszenzstandards sowie zweier mit den Schmierstoffen RP 4107 S und KTL N 16 gefüllter Küvetten mit einem Fluoreszenzspektrometer sowie dem 2D Fluoreszenz-Laserscanner.	91
Abbildung 6-14: Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzemission einer mit Schmierstoff gefüllten Küvette sowie des Fluoreszenzstandards.	92
Abbildung 6-15: Fluoreszenzsignale verschiedener mit den Schmierstoffen RP 4107S und KTL N 16 gefüllter Küvetten.	94
Abbildung 6-16: Auf Basis der vorgestellten Ergebnisse entwickeltes Konzept zur automatischen Kalibrierung eines bildgebenden Fluoreszenz-Laserscanners durch einen IR-Punktsensor.	96
Abbildung 7-1: In Zemax implementiertes Modell zur Simulation der Fluoreszenzemission in Abhängigkeit verschiedener Parameter.	98
Abbildung 7-2: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des für die in Kapitel 7 beschriebenen Experimente verwendeten Umformöls KTL N 16.	99
Abbildung 7-3: Mit einem Kontaktwinkelmesssystem aufgezeichnete Ansicht eines Tropfens des Umformöls KTL N 16 auf einem Spiegel.	100
Abbildung 7-4: Einfluss des Reflexionsgrads des Substratmaterials auf das detektierte Fluoreszenzsignal.	102
Abbildung 7-5: Auswertung des Einflusses des Reflexionsgrads des Substratmaterials auf das detektierte Fluoreszenzsignal.	103
Abbildung 7-6: Oberflächenstruktur der für die Experimente genutzten polierten bzw. mittels Glasperlenstrahlen texturierten Aluminiumoberflächen.	104
Abbildung 7-7: Simulation der Ausbreitung von Anregungslicht innerhalb einer absorbierenden Schicht mit einem Brechungsindex von 1,49.	105
Abbildung 7-8: Simulation der Ausbreitung von Fluoreszenzlicht in einer Schicht mit einem Brechungsindex 1,49.	106
Abbildung 7-9: Reflexionsgrad des für die Simulationen angewendeten Aluminiumsubstrats in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und Polarisation.	108
Abbildung 7-10: Einfluss der Probenneigung auf das detektierte Fluoreszenzsignal.	109
Abbildung 7-11: Auswertung der Simulation zur Analyse der absorbierten Lichtleistung als Funktion der Probenneigung.	110

Abbildung 7-12: Ausbreitung des Anregungslichts innerhalb einer absorbierenden Schicht bei einem Einfallswinkel von 0° sowie 45°.	111
Abbildung 7-13: Vergleich der Ergebnisse von Simulationen zur innerhalb verschieden geformter Tröpfchen absorbierten Lichtleistung als Funktion der Probenneigung.	112
Abbildung 7-14: Simulation der winkelabhängigen Abstrahlcharakteristik von Tropfen unterschiedlicher Kontaktwinkel sowie von einer planen fluoreszierenden Schicht.	114
Abbildung 7-15: Vergleich der Abstrahlcharakteristik unterschiedlich geformter Tropfen oberhalb einer reflektierenden Oberfläche.	115
Abbildung 7-16: Auswertung des detektierten Fluoreszenzsignals als Funktion der Probenneigung.	115
Abbildung 7-17: Fluoreszenzspektrum des verwendeten Fluoreszenzstandards USFS 461 für verschiedene Anregungswellenlängen sowie Vergleich der integrierten Fluoreszenzemission bei verschiedener Anregungswellenlängen.	117
Abbildung 7-18: Fluoreszenzbilder eines mit 0,8 g/m ² des Öls RP 4107 S beschichteten Blechs.	118
Abbildung 7-19: Fluoreszenzspektren des Umformöls KTL N 16 sowie des Korrosionsschutzöls RP 4107 S.	119
Abbildung 7-20: Integrierte Fluoreszenzemission pro Schichtdicke des Umformöls KTL N 16 sowie des Korrosionsschutzöls RP 4107 S in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge.	120
Abbildung 7-21: Ergebnisse der Kalibrierung zweier Fluoreszenz-Laserscanner mit einer Anregungswellenlänge von 266 nm bzw. 405 nm für das Umformöl KTL N 16 sowie das Korrosionsschutzöl RP 4107 S.	121
Abbildung 7-22: Mit einem Fluoreszenzspektrometer aufgezeichnete Spektren desselben Öls in zwei verschiedenen Küvetten.	124
Abbildung 7-23: Absorption von Anregungslicht innerhalb des Umformöls KTL N 16.	125
Abbildung 7-24: Fluoreszenzspektren des Umformöls KTL N 16.	125
Abbildung 7-25: Vergleich der berechneten mit der experimentell bestimmten spektralen Verteilung der Fluoreszenzemission einer 208 µm dicken Schicht des Umformöls KTL N 16.	126
Abbildung 7-26: Fluoreszenzspektren unterschiedlich dicker Schichten des Umformöls KTL N 16.	128
Abbildung 7-27: Fluoreszenzspektren unterschiedlich dicker Schichten des Öls KTL N 16 bei Anregung mit Licht bei einer Wellenlänge von 365 nm.	130
Abbildung 7-28: Fluoreszenzspektren berechnet durch Korrektur der im Spektrometer aufgezeichneten Fluoreszenzemission unterschiedlich dicker Schichten des Öls KTL N 16.	131
Abbildung 8-1: Automatisierte Auswertung stark fluoreszierender Bereiche innerhalb der Klebenut eines Elektronikgehäuses sowie Visualisierung der Verunreinigungen auf dem 3D Modell des Gehäuses.	134
Abbildung 8-2: Innerhalb eines Nachfolgeprojekts aufgebautes Messsystem zur Fluoreszenzanalyse von Bauteilen im freien Fall.	134

ERKLÄRUNG

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Das Konzept, die Auswahl von Komponenten sowie der Aufbau der in Kapitel 4 beschriebenen Messsysteme wurde durch den Autor selbst durchgeführt. Die in der Arbeit gezeigten CAD Zeichnungen wurden durch Herrn Stefan Adolph innerhalb der Projektarbeit am Fraunhofer IPM erstellt.
2. Die Leitung des in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Projekts zum Aufbau und der Integration eines Messsystems in eine Beölungsanlage sowie die Inbetriebnahme und Kalibrierung des Messsystems erfolgten durch den Autor der vorliegenden Arbeit selbst. Die Implementierung der geregelten Beölung wurde durch den Projektpartner Raziol Zibulla & Sohn GmbH unter Leitung von Herrn Karl Bednarek umgesetzt.
3. Die in Abschnitt 6.2 beschriebenen Experimente zur Kalibrierung mittels Infrarot-Absorption sind Teil einer gemeinsam mit Herrn Dr. Huth-Fehre von der Infralytic GmbH durchgeführten Messkampagne. Die dargestellte Auswertung der Ergebnisse erfolgte durch den Autor der vorliegenden Arbeit selbst.
4. Die in Abschnitt 6.5 beschriebenen Experimente zur Beschichtung von Objektträgern mit Polymer-Öl-Schichten sind Teil einer gemeinsam mit dem durch Frau Dr. Resch-Genger geleiteten Fachbereich Biophotonik der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung durchgeführten Messkampagne. Die dargestellte Auswertung der Ergebnisse erfolgte durch den Autor der vorliegenden Arbeit.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß § 7 Abs. 10 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

DANKSAGUNG

Viele Menschen haben mich bei der Durchführung meiner Promotion fachlich, administrativ und freundschaftlich unterstützt. Bei Ihnen und Euch möchte ich mich daher herzlich bedanken:

ALBRECHT BRANDENBURG für die sehr guten Rahmenbedingungen für meine Diplom- und Doktorarbeit am Fraunhofer IPM. Für die starke inhaltliche und organisatorische Unterstützung meiner Promotion und für die vielen Dinge, die ich von und mit ihm in der Projektarbeit und auf den unzähligen gemeinsamen Dienstreisen gelernt habe.

Meinem Doktorvater GUNTHER NOTNI für die fachliche Diskussion und die Übernahme der Betreuung der Promotion an der TU Ilmenau. EDUARD REITHMEIER für die Begutachtung der Arbeit. Den weiteren Mitgliedern meiner Promotionskommission: JÖRG SCHUMACHER, EBERHARD MANSKE sowie JEAN PIERRE BERGMANN.

KARSTEN BUSE und DANIEL CARL für das große Vertrauen, dass mir seitens der Instituts- und Abteilungsleitung entgegengebracht wurde. Erst durch diese Unterstützung konnte ich den Fluoreszenz-Laserscanner über einen Zeitraum von über sechs Jahren so weit entwickeln, wie er in dieser Arbeit beschrieben ist.

Allen alten und neuen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe am IPM, insbesondere BASTIAN KNABE, BENEDIKT HAUER, CARL BASLER, CHRISTIAN LUTZ, JAN SCHÜTZ, JENS SCHERER UND STEFAN ADOLPH für die fachliche Diskussion, aber oft auch praktische Unterstützung während der Durchführung der in der Dissertation beschriebenen Arbeiten.

Der VERWALTUNG, der WERKSTATT sowie dem TECHNISCHEN DIENST am IPM für die vielen kleinen und großen Dinge, die die Umsetzung der beschriebenen Arbeiten erst ermöglicht haben. Allen STUDENTEN für die tatkräftige Unterstützung im Labor.

Allen PROJEKTPARTNERN, besonders KARL BEDNAREK von der Firma Raziol Zibulla & Sohn GmbH, für die gute Zusammenarbeit bei der Integration des F-Scanners in die Beölungsanlage sowie THOMAS HUTH-FEHRE von der Infralytic GmbH für die gute Zusammenarbeit während der Messungen mit dem IR Sensor sowie die fachliche Diskussion zur Kombination beider Sensortypen.

Meiner FAMILIE, besonders BRITTA und unserem gemeinsamen Sohn MATTIS, für die vielfältige Hilfe und all die unglaublich wichtigen Dinge, die sich nicht in einem Satz zusammenfassen lassen. Meinen FREUNDEN und allen WG-MITBEWOHNERN in Freiburg für ihre vielfältige Unterstützung und angenehme Ablenkung.

RALF und STEPHAN für das kritische Gegenlesen der Arbeit.